



Effet de l'incorporation de systèmes hybrides sur les propriétés mécaniques de matériaux composites à matrice époxyvinylester et polyester insaturé

Mélissa Poncet

► To cite this version:

Mélissa Poncet. Effet de l'incorporation de systèmes hybrides sur les propriétés mécaniques de matériaux composites à matrice époxyvinylester et polyester insaturé. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013. Français. NNT : 2013ENMP0025 . tel-01291733

HAL Id: tel-01291733

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-01291733>

Submitted on 22 Mar 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

École doctorale n° 364 : Sciences Fondamentales Appliquées

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École nationale supérieure des mines de Paris

Spécialité « Sciences et génie des matériaux »

présentée et soutenue publiquement par

Mélissa PONCET

le 20 mars 2013

**Effet de l'incorporation de systèmes hybrides sur les propriétés
mécaniques de matériaux composites à matrice époxyvinylester
et polyester insaturé**

Directeur de thèse : **Jean-Marc HAUDIN**

Directeur de thèse : **José-Marie LOPEZ-CUESTA**

Co-encadrement de la thèse : **Stéphane CORN**

Co-encadrement de la thèse : **Aurélie TAGUET**

CONFIDENTIEL (20/03/2016)

Jury

M. Michel DUMON, Professeur, Université de Bordeaux 1
M^{me} Nadia BAHLOULI, Professeur, Université de Strasbourg
M. Jean-Pierre HABAS, Professeur, Université de Montpellier 2
M. Jean-Marc HAUDIN, Professeur, Mines ParisTech
M. José-Marie LOPEZ-CUESTA, Professeur, École des Mines d'Alès
M Stéphane CORN, Maître Assistant, École des Mines d'Alès
M^{me} Aurélie TAGUET, Maître Assistant, École des Mines d'Alès
M. Philippe COUTELEN, Ingénieur, Ashland Polyester
M. Bernard MALIGE, Directeur de recherche, STIRAM

Président
Rapporteur
Rapporteur
Directeur de thèse
Directeur de thèse
Examineur
Examineur
Invité
Invité

MINES ParisTech
CEMEF – UMR 7635

B.P. 207 - 06904 Sophia Antipolis Cedex

**T
H
È
S
E**

À ma sœur

« Copier sur un seul, c'est du plagiat. Copier sur deux, c'est de la recherche »

Wilson MIZNER

Remerciements

La thèse est loin d'être un travail qui s'effectue en solitaire, aussi, j'aimerais profiter de ce mémoire pour remercier tous ceux qui ont, de près ou de loin, participé à l'élaboration de ce travail. Tout d'abord, je tiens à remercier Bernard, directeur de STIRAM et responsable scientifique de la thèse dans l'entreprise, qui m'a proposé ce travail de recherche dans le cadre d'une [convention industrielle de formation par la recherche \(CIFRE\)](#) avec l'entreprise STIRAM, travail effectué en collaboration avec le [Centre des Matériaux des Mines d'Alès \(C2MA\)](#) de l'École des Mines d'Alès. Je remercie le professeur José-Marie LOPEZ-CUESTA, directeur du [C2MA](#), de m'avoir accueillie dans son laboratoire et d'avoir accepté de diriger ma thèse et je remercie la professeure Anne BERGERET, responsable de l'équipe Matériaux Polymères Avancés au sein de laquelle ce doctorat s'est déroulé.

Je remercie Michel DUMON, professeur à l'Université de Bordeaux, d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse. Je remercie Monsieur Jean-Pierre HABAS, professeur à l'Université de Montpellier, et Madame Nadia BAHLOULI, professeure à l'Université de Strasbourg, rapporteurs de ce mémoire et je remercie Monsieur Jean-Marc HAUDIN, professeur à Mines ParisTech, membre du jury de soutenance de cette thèse et co-directeur de thèse.

Mes sincères remerciements à Aurélie TAGUET, ingénieur de recherche au [C2MA](#), et Stéphane CORN, enseignant-chercheur à l'École des Mines d'Alès, qui ont encadré mon travail de thèse en me laissant l'autonomie dont j'avais besoin. Merci pour votre disponibilité, pour votre apport considérable lors de la mise en place de la partie expérimentale, pour vos questionnements incessants qui n'ont eu de cesse de me pousser à améliorer mon travail de recherche, et merci pour votre confiance.

Je remercie Monsieur Philippe COUTELEN, de la société Ashland, pour sa disponibilité et sa diligence dans l'approvisionnement des résines indispensables à ce travail de recherche, membre invité du jury de soutenance.

Je tiens à remercier le personnel du [C2MA](#) qui s'est investi de près ou de loin dans ce travail de recherche, par des discussions enrichissantes lors de réunions d'équipe et je remercie notamment Marc LONGERY, Patrick IENNY et Romain LÉGER pour leur apport lors de l'étude des propriétés à l'impact des composites, et Sylvain BUONOMO, Benjamin GALLARD et Belkacem OTAZAGHINE pour leur aide lors de la mise au point des procédés de fabrication des composites en toute sécurité. Je remercie aussi Sylvie CRUVELLIER pour son aide précieuse concernant les aspects administratifs de la thèse, et bien plus. Je remercie Monsieur COSNEFROY et les employés de l'entreprise POLY

CREATION pour l'aide apportée lors de la réalisation de prototypes renforcés de fibres de verre.

Enfin je remercie tous les doctorants et stagiaires du [C2MA](#) et des autres laboratoires de l'École des Mines d'Alès, qui participent fortement à la bonne ambiance de travail, et avec qui les échanges scientifiques lors de réunions de doctorants ou lors des journées des doctorants furent particulièrement fructueux.

Ces années de thèse furent l'occasion de belles rencontres et j'adresse toute mon amitié à mes colocataires d'un an Vincent et Thomas, ainsi qu'à Alma et Léna, à Ben & Jen, à Romain, Arnaud, Olivier, Line et J-C, Florent etc. Merci pour le bon temps partagé.

Pour finir, je remercie mes proches, et particulièrement mon père, dont le soutien financier jusqu'en école d'ingénieur m'a permis de faire les études que je voulais, ma sœur, qui a été là quand j'en ai eu le plus besoin, et mon mari, pour sa force, son soutien et son amour.

Introduction

Ce travail de recherche, effectué dans le cadre d'une CIFRE, répond à un double objectif, académique et industriel. Il a pour origine une demande de la société STIRAM, carrossier-constructeur qui conçoit et fabrique des bennes et des adaptations pour véhicule utilitaire léger, principalement en acier ou aluminium, mais aussi en matériau composite usuel matrice polyester insaturé / fibres de verre. L'objectif industriel concerne la mise au point d'un matériau composite renforcé de fibres de verre présentant, par rapport au composite actuellement utilisé, de meilleures propriétés à l'impact, une rigidité, et un amortissement améliorés, et ce à masse volumique et processabilité équivalents.

D'un point de vue académique, un important effort de recherche a été consacré, ces dernières années, à l'étude des nanocomposites, ainsi que l'illustre la figure 1 traçant l'évolution des publications sur le thème des nanocomposites au cours des trois dernières décennies.

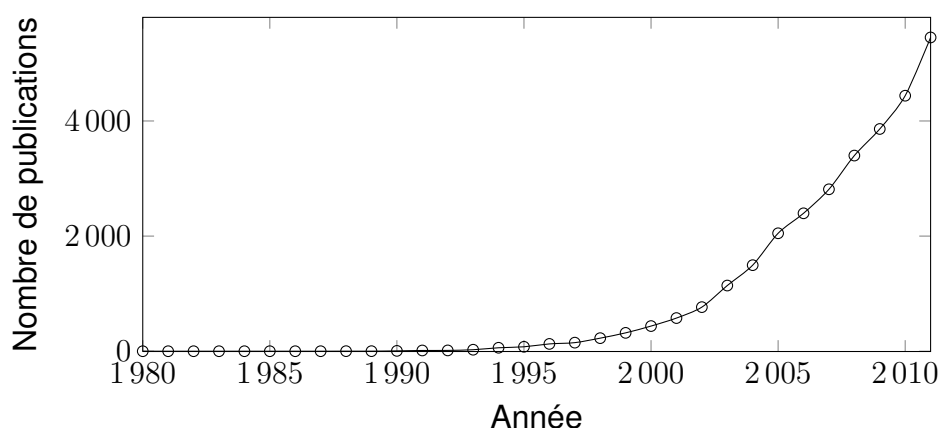


FIGURE 1 – Évolution du nombre de publications sur le thème des nanocomposites au cours des 30 dernières années (Source : ISI Web of knowledge)

Cet intérêt pour les nanocomposites s'explique par le fait que l'utilisation de charges dont l'une au moins des dimensions est de taille nanométrique permet d'obtenir, grâce à une augmentation considérable de l'interface renfort/matrice, des matériaux présentant des propriétés améliorées par rapport aux microcomposites, et cela pour de faibles taux de renfort (moins de 10 % en masse).

Les résultats concernant notamment les composites à base de nanoargiles de type montmorillonite organomodifiée apparaissent prometteurs, et de nombreuses applications industrielles, notamment réalisées par Toyota, ont vu le jour. Cependant, certaines propriétés des composites à matrice polymère chargée de nanoargiles, comme l'amortissement et les propriétés à l'impact, sont relativement peu étudiées, et très peu de publications explorent le passage de ces matériaux du laboratoire à une application industrielle. Ce travail de recherche entend contribuer à combler ces lacunes, en s'intéressant à la fabrication, en laboratoire, de matériaux composites à matrice ther-

modurcissable chargée de nanoargiles, et à l'étude de leurs propriétés mécaniques, en tenant compte de leur finalité industrielle.

Cette étude commence par un état de l'art (Partie I, découpée en 5 chapitres) résumant les connaissances actuelles dans les différents domaines concernés par la fabrication de composites à matrices thermdurcissables, renforcés de nanoargiles et/ou d'une phase élastomère et par l'étude de leurs propriétés mécaniques. Le premier chapitre introduit les matériaux composites, qui sont la classe de matériaux au centre de cette étude, puis les matrices thermdurcissables sont traitées et leur renforcement par une phase élastomère est exposé. Ensuite, les argiles lamellaires (montmorillonite et sépiolite), qui sont les particules de renfort choisies pour répondre à la problématique de ce travail de recherche, sont présentées et enfin, les matériaux nanocomposites à matrice thermdurcissable renforcés de nanoargiles sont décrits, de leur élaboration à la caractérisation de leurs morphologies et de leurs propriétés mécaniques, en passant par la modélisation de leur comportement mécanique. La conclusion de cette synthèse bibliographique introduit alors la méthode de travail retenue.

Dans la seconde partie, divisée en 2 chapitres, sont présentés les matériaux utilisés ainsi que les procédés de fabrication des composites, les méthodes de caractérisations utilisées pour déterminer leur morphologie et les méthodes de caractérisation de certaines de leurs propriétés mécaniques (propriétés visco-élastiques, propriétés à l'impact). L'analyse modale expérimentale, permettant de déterminer les propriétés visco-élastiques, fait l'objet, dans cette partie, d'une étude spécifique. Enfin, les matériaux fabriqués ainsi que le procédé de préparation des éprouvettes et le principe de l'étude d'une formulation, sont détaillés.

La dernière partie, découpée en 6 chapitres, présente les résultats obtenus lors de ce travail de recherche, scindés par type de formulation étudiée. Dans un premier temps, la mise au point du procédé de préparation des suspensions de montmorillonite dans une matrice thermdurcissable est décrite, puis l'étude des propriétés visco-élastiques des formulations à base de montmorillonite est détaillée, et le développement d'un modèle d'homogénéisation, basé sur le modèle de HALPIN-TSAI, permettant de relier la morphologie des composites à leur module élastique, est explicité. Ensuite, l'étude des propriétés visco-élastiques des formulations à base de sépiolite est décrite, et, à l'instar de ce qui est réalisé pour la montmorillonite, le développement d'un modèle d'homogénéisation, fondé sur le modèle de HALPIN-TSAI et adapté à ce type de matériau, est présenté. Ensuite, les propriétés à l'impact de ces différents matériaux sont étudiées et les matrices contenant une phase élastomère sont introduites pour améliorer la résilience des composites fabriqués. Subséquemment, les matériaux composites hybrides contenant une phase élastomère et des nanoargiles sont étudiés, et les formulations les plus intéressantes pour répondre aux objectifs de ce travail de recherche sont retenues pour la fabrication de prototypes renforcés de fibres de verre, dont les propriétés mécaniques sont alors étudiées. Les performances des différents prototypes fabriqués, au regard des objectifs fixés, font ensuite l'objet d'une discussion. Après quoi, la conclusion de ce travail de recherche est présentée.

Table des matières

Introduction	v
Table des matières	vii
Table des figures	xiii
Liste des tableaux	xxiii
I Synthèse bibliographique	1
1 Les matériaux composites et nanocomposites	3
1.1 Généralités	3
1.2 Atouts des composites	4
1.3 Mise en œuvre des composites à matrice thermodurcissable	5
1.4 Les nanocomposites	5
1.5 Risques potentiels pour la santé et l'environnement	6
2 Les matrices thermodurcissables (TD)	9
2.1 Polyester insaturé (UP)	9
2.1.1 Préparation des polyesters insaturés	10
2.1.2 Les résines polyesters insaturés au dicyclopentadiène	11
2.1.3 Réticulation des polyesters insaturés	13
2.1.3.1 Les amorceurs	13
2.1.3.2 Les accélérateurs	14
2.1.3.3 Les inhibiteurs	14
2.1.4 La copolymérisation à froid	14
2.1.5 Propriétés générales	15
2.2 Époxyvinylester (VE)	15
2.2.1 Synthèse	15
2.2.2 Constituants	16
2.2.2.1 Monomère diméthacrylique	16
2.2.2.2 Diluant réactif copolymérisable	17
2.2.3 Réticulation des époxyvinylesters	18
2.2.4 Propriétés générales	18

3	Le renforcement des matrices thermodurcissables par une phase élastomère	19
3.1	Obtention de systèmes biphasés	20
3.1.1	Élastomère liquide - Séparation de phase	20
3.1.1.1	Nature de la phase élastomère	20
3.1.1.2	Principe de la séparation de phase	21
3.1.2	Particules préformées « cœur-coquille » d'élastomère	24
3.1.2.1	Nature de la phase élastomère	24
3.2	Propriétés mécaniques des TD renforcés par une phase élastomère	24
4	Les argiles lamellaires	31
4.1	Généralités sur les phyllosilicates	31
4.2	La montmorillonite	33
4.2.1	Morphologie et microstructure	33
4.2.1.1	Le feuillet	33
4.2.1.2	La particule primaire	35
4.2.1.3	L'agrégat	35
4.2.2	Caractéristiques physiques	36
4.2.3	Fonctionnalisation et échange d'ions	36
4.3	Morphologie lamellaire ou fibreuse ?	38
4.4	Sépiolite	41
4.4.1	Morphologie et microstructure	42
4.4.2	Caractéristiques physiques	44
4.4.3	Dispersion de la sépiolite	45
4.4.4	Fonctionnalisation	48
5	Les composites argile organomodifiée/matrice thermodurcissable	49
5.1	Morphologie	50
5.2	Caractérisation morphologique	52
5.2.1	Diffraction des rayons X	52
5.2.2	Microscopie électronique en transmission	54
5.3	Procédés de fabrication	55
5.3.1	Généralités	55
5.3.2	Polymérisation intercalative <i>in situ</i>	55
5.3.2.1	Les paramètres influençant la morphologie	56
5.3.2.2	Effet de la polymérisation intra et extra galeries	58
5.3.2.3	Procédé simultané – procédé séquentiel	58
5.4	Propriétés des nanocomposites	61
5.4.1	Propriétés mécaniques des nanocomposites	62
5.4.1.1	Cas des silicates lamellaires	62
5.4.1.2	Cas des silicates à morphologie aciculaire	71
5.4.1.3	Principe général du mécanisme de rigidification	74

5.5	Modélisation du comportement mécanique des composites	75
5.5.1	Généralités sur les modèles d'homogénéisation	76
5.5.1.1	Modèles à bornes	78
5.5.1.2	Problème d'ESHELBY de l'inclusion équivalente	78
5.5.1.3	Modèle d'ESHELBY en solution diluée	80
5.5.2	Modèle de MORI-TANAKA	80
5.5.3	Modèle de HALPIN-TSAI	80
5.5.4	Modèles modifiés	82
Conclusions de la synthèse bibliographique		95
II Matériaux, méthodes et développements expérimentaux		97
6	Matériaux utilisés	99
6.1	Résines thermodurcissables	99
6.1.1	Résine Enydyne® H 68372 TA	99
6.1.2	Résine Derakane Momentum™ 411-350	100
6.1.3	Résine Derakane® 8084	102
6.1.3.1	Élastomère liquide (Hypro™ 1300X18 CTBNX)	103
6.2	Silicates lamellaires	104
6.2.1	Cloisite® 30B	104
6.2.2	Sépiolite Pangel S9	105
6.3	Particules cœur-coquille d'élastomère (CSR)	105
6.3.1	Genioperl® P52	105
6.3.2	Paraloid EXL™ 2691	105
7	Approche et développements expérimentaux	107
7.1	Techniques de dispersion et d'exfoliation des nanocharges	108
7.2	Techniques de fabrication des composites	109
7.2.1	Composites chargés d'argiles et/ ou particules cœur-coquille	109
7.2.2	Composites renforcés de fibres de verre	109
7.2.2.1	Moulage au contact	110
7.2.2.2	Projection simultanée	111
7.3	Techniques de caractérisation de la morphologie des composites	112
7.3.1	Diffraction des rayons X	112
7.3.2	Microscopie électronique à balayage et en transmission	113
7.4	Essais de caractérisation mécanique utilisés	113
7.4.1	Analyse mécanique dynamique	113
7.4.1.1	Notions de base	114
7.4.1.2	Dispositif expérimental	114
7.4.2	Analyse modale expérimentale	115
7.4.2.1	Notions élémentaires en analyse modale expérimentale	116

7.4.2.2	Dispositif expérimental	117
7.4.2.3	Détermination des paramètres viscoélastiques	117
7.4.2.4	Influence des approximations dimensionnelles sur la détermination des paramètres élastiques	120
7.4.2.5	Influence des imperfections géométriques sur la déter- mination des paramètres élastiques	123
7.4.3	Essais d'impact par chute de masse	127
7.4.3.1	Notions de base	127
7.4.3.2	Dispositif expérimental	127
7.4.3.3	Analyse des résultats	130
7.5	Préparation des éprouvettes et principe de l'étude d'une formulation . . .	134
7.5.1	Matériaux préparés	134
7.5.2	Préparation des éprouvettes	134
7.5.2.1	Composites renforcés de nanoargile et/ou d'une phase élastomère	134
7.5.2.2	Composites renforcés de fibres de verre	135
7.5.3	Principe de l'étude d'une formulation	136
7.5.3.1	Déterminations des caractéristiques mécaniques	137
7.5.3.2	Évaluation des « performances » du matériau	138

III Résultats et discussion 139

8	Mise au point du procédé de dispersion et d'exfoliation de la montmorillonite une matrice thermodurcissable	141
8.1	La montmorillonite Cloisite® 30B	141
8.2	Sélection du mode de préparation des suspensions	143
8.2.1	Détermination des paramètres du mélange mécanique	144
8.2.2	Détermination des paramètres de la sonication	146
8.3	Conclusion	150
9	Étude des composites à base de montmorillonite	153
9.1	Caractérisation microstructurale des composites Momentum™ 411-350 + montmorillonite Cloisite® 30B	154
9.2	Propriétés viscoélastiques des composites à base de montmorillonite . .	155
9.3	Extension et adaptation du modèle d'homogénéisation de HALPIN-TSAI aux composites à base de montmorillonite	158
9.3.1	Hypothèses de base effectuées	158
9.3.2	Développement d'un modèle « HALPIN-TSAI feuillets 3D »	160
9.3.2.1	Calcul du module élastique des particules équivalentes	162
9.3.2.2	Calcul du module élastique de la 1 ^{re} matrice équivalente	163
9.3.2.3	Calcul du module élastique de la 2 ^e matrice équivalente	163
9.3.2.4	Calcul du module élastique de la 3 ^e matrice équivalente	164

9.3.2.5	Calcul du module élastique du composite	165
9.3.3	Valeurs des paramètres d'entrée du modèle « HALPIN-TSAI feuillets 3D » dans le cas des composites + montmorillonite	165
9.3.4	Analyse de sensibilité du modèle « HALPIN-TSAI feuillets 3D » . .	170
9.3.5	Application du modèle « HALPIN-TSAI feuillets 3D »	175
9.3.5.1	Influence du taux d'exfoliation	176
9.3.5.2	Influence du taux d'intercalation	176
9.3.5.3	Influence du taux d'agglomérats	178
9.3.5.4	Évaluation de la « performance » des composites Mo- mentum + montmorillonite	179
9.3.5.5	Rétrocalcul des taux d'exfoliation, d'intercalation et d'ag- glomérats	182
9.4	Conclusion	185
10	Étude des composites à base de sépiolite Pangel S9	187
10.1	Préparation des suspensions	187
10.2	Caractérisation microstructurale des composites Momentum™ 411-350 + sépiolite Pangel S9	188
10.3	Propriétés viscoélastiques des composites à base de sépiolite Pangel S9	190
10.4	Utilisation de la modélisation pour évaluer l'efficacité de la fabrication et les performances des composites	193
10.4.1	Hypothèses de base	193
10.4.2	Modèle « HALPIN-TSAI fibres 3D »	194
10.4.3	Valeurs des paramètres d'entrée du modèle « HALPIN-TSAI fibres 3D »	195
10.4.4	Analyse de sensibilité du modèle « HALPIN-TSAI fibres 3D »	195
10.4.5	Application du modèle « HALPIN-TSAI fibres 3D » aux composites à base de sépiolite Pangel S9	196
10.4.5.1	Évaluation de la « performance » des composites com- posites Momentum / sépiolite Pangel	200
10.5	Conclusion	204
11	Amélioration des propriétés à l'impact des composites et propriétés vis- coélastiques des matrices renforcées par une phase élastomère	205
11.1	Propriétés à l'impact des composites Momentum™ + montmorillonite ou sépiolite	205
11.2	Propriétés à l'impact des composites à matrice thermodurcissable + phase élastomère	207
11.3	Propriétés viscoélastiques des matrices renforcées par une phase élas- tomère	211
11.4	Conclusion	212

12 Étude des composites hybrides argiles et phase élastomère	213
12.1 Caractérisation microstructurale des composites hybrides	213
12.2 Propriétés viscoélastiques des composites hybrides à base d'argiles et contenant une phase élastomère	215
12.3 Propriétés à l'impact des composites hybrides à base d'argiles et conte- nant une phase élastomère	218
12.4 Utilisation de la modélisation pour évaluer l'efficacité de la fabrication et les performances des composites hybrides	219
12.4.1 Derakane [®] 8084 + Cloisite [®] 30B	219
12.4.2 Derakane [®] 8084 +sépiolite Pangel S9	226
12.5 Conclusion	229
13 Prototypes renforcés de fibres de verre	231
13.1 Formulations utilisées pour la fabrication de prototypes	231
13.2 Propriétés à l'impact des composites renforcés de fibres de verre	232
13.3 Propriétés viscoélastiques	236
13.4 Modélisation	237
13.4.1 Hypothèses	237
13.4.2 Modèle « HALPIN-TSAI fibres 2D »	238
13.5 Performances des matériaux composite renforcés de fibres de verre . . .	241
13.6 Conclusion	243
Conclusion générale	245
Annexes	251
A Fractions volumiques et massiques	251
B Liste des matériaux fabriqués – Composition et dénomination	253
C Analyse modale expérimentale – Répétabilité de la méthode	257
Index	259
Acronymes	263
Liste des symboles	267
Bibliographie	271

Table des figures

1	Évolution du nombre de publications sur le thème des nanocomposites au cours des 30 dernières années (Source : ISI Web of knowledge) . . .	v
2.1	Réactions d'obtention type d'un polycondensat	10
2.2	Groupe caractéristique des polyesters	10
2.3	Structures chimiques de différents acides et alcools utilisés pour la fabrication de polyesters insaturés	11
2.4	Dicyclopentadiène	11
2.5	Synthèse des polyesters insaturés au DCPD par le procédé d'addition d'acide	12
2.6	Réaction de polymérisation à froid : courbe de montée en température . .	14
2.7	Réaction d'obtention d'une résine époxyvinyester, d'après SCHNEIDER . .	16
2.8	Groupe époxy	16
2.9	Structure d'un monomère diméthacrylique basée sur une résine DGEBA	17
3.1	Structure chimique des élastomères acrylonitrile-butadiène et groupement réactifs usuels utilisés pour modifier les polymères thermodurcissables, d'après ROBERTS et coll.	21
3.2	Évolution de l'enthalpie $\Delta G_m(\phi)$, en fonction de la composition ϕ du mélange	22
3.3	Mécanisme de séparation de phase d'après Yamanaka et coll.	23
3.4	Schéma d'une particule cœur-coquille	24
3.5	Mécanismes de renforcement, d'après GARG et MAI	25
3.6	Propriétés habituelles d'un époxyde renforcé d'une phase élastomère, en fonction du taux d'élastomère, d'après WILLIAMS et coll.	26
3.7	Schéma de la séquence des mécanismes de renforcement dans une matrice époxyde modifiée par des CSR, d'après SUE et coll.	27
3.8	Évolution de l'énergie de rupture d'époxydes renforcés par une phase élastomère, en fonction du taux d'élastomère, d'après GARG et MAI . . .	28
3.9	Variation de la ténacité et de l'énergie de rupture en fonction de la température, d'après GARG et MAI	29
3.10	Évolution de l'énergie de rupture en fonction de la vitesse de déformation, pour différentes compositions, d'après BASCOM et coll.	29
4.1	Blocs constitutifs des phyllosilicates	32

4.2	Couche tétraédrique	32
4.3	Structure de la montmorillonite	34
4.4	Organisation structurale de la montmorillonite	34
4.5	Approximation d'un feuillet individuel de montmorillonite	36
4.6	Conformation de l'ion organomodifiant en fonction de la CEC et de la longueur de la chaîne alkyle, d'après LAGALLY	38
4.7	Conformation de l'ion organomodifiant en fonction de la CEC et de la longueur de la chaîne alkyle, d'après VAIA et coll.	38
4.8	Rapport aire sur volume en fonction du facteur de forme pour des particules cylindriques, d'après FISCHER	39
4.9	Particules cylindriques de type feuillet et fibre	39
4.10	Rapport du module de YOUNG longitudinal estimé en utilisant les modèles de MORI-TANAKA et de HALPIN-TSAI sur le module de YOUNG de la matrice pour un composite unidirectionnel renforcé de fibres ou que feuillets, d'après VAN ES	40
4.11	Schématisation des nanofibres (NT) et nanofeuillets (NP) avec différentes orientations : alignés, aléatoirement dispersés dans le plan, et aléatoirement dispersés dans l'espace, d'après LIU et BRINSON	41
4.12	Comparaison du module élastique normalisé transverse pour les nanofibres et les nanofeuillets alignés, orientés aléatoirement dans le plan, et orienté aléatoirement dans l'espace, d'après LIU et BRINSON	42
4.13	Structure de la sépiolite, d'après RUIZ-HITZKY	43
4.14	Niveaux d'organisation de la sépiolite, d'après BOKOBZA et coll.	43
4.15	Les procédés industriels utilisés pour la micronisation sépiolite, d'après BOKOBZA et coll. et TOLSA	44
4.16	Distribution des dimensions d'aiguilles de sépiolite, d'après BILOTTI	44
4.17	Image par microscopie électronique en transmission de sépiolite non traitée, d'après GARCÍA-LÓPEZ et coll.	44
4.18	Viscosité de suspensions de sépiolite en fonction du temps de mélange et pour différentes vitesses d'agitation, d'après CAN et coll.	45
4.19	Images AFM d'aiguilles de sépiolite dispersées à 21 000 tours par minute pendant 1 et 3 minutes, d'après CAN et coll.	46
4.20	Image AFM d'aiguilles de sépiolite dispersées à 21 000 tours par minute pendant 5 minutes, d'après CAN et coll.	46
4.21	Micrographies par microscope électronique en transmission de la sépiolite Pangel S9 et d'un composite à matrice PHEA contenant 5% de sépiolite, d'après BOKOBZA et coll.	47
5.1	Structures possibles pour les nanocomposites Polymère/silicates lamellaires	51
5.2	Composites à base de silicates lamellaires, d'après LUO et DANIEL	51

5.3	Évolution du diffractogramme selon le niveau de dispersion de silicates lamellaires dans une matrice, d'après GLOAGUEN et LEFEBVRE	52
5.4	Illustration de différents états de dispersion des nanoparticules d'argile dans une matrice polymère avec résultats correspondant de de DRX et MET d'après PAUL et ROBESON	53
5.5	Trois qualités différentes d'exfoliation	54
5.6	Principe de la polymérisation intercalative <i>in situ</i> d'après GLOAGUEN et LEFEBVRE	56
5.7	Ion organomodifiant de la Cloisite® 20A	59
5.8	Diffusion du prépolymère et du monomère au sein des galeries	59
5.9	Facteur de perte d'une matrice polyester insaturé vierge et chargée de montmorillonite, d'après SUH et PARK	60
5.10	Diffractogrammes de nanocomposites polyester insaturé/montmorillonite (MMT) Cloisite® 20A	60
5.11	Résultats de DMTA pour les nanocomposites polyester insaturé + montmorillonite Cloisite® 20A	61
5.12	Module élastique pour des composites polyester insaturé/montmorillonite, d'après KORNMANN et coll.	62
5.13	Facteur d'intensité de contrainte et taux de libération d'énergie, en fonction du taux massique de renfort, pour des composites polyester insaturé/montmorillonite, d'après KORNMANN et coll.	63
5.14	Module élastique, en fonction du taux massique de renfort, pour la montmorillonite sodique et la montmorillonite C30B, d'après INCEOGLU et YLMAZER	64
5.15	Module élastique (G') et visqueux (G''), en fonction de la fréquence, pour différentes concentrations massiques de montmorillonite, d'après BHARADWAJ et coll.	64
5.16	Module de traction en fonction de la concentration de montmorillonite, d'après BHARADWAJ et coll.	65
5.17	Effet du taux de charge sur les propriétés mécaniques de nanocomposites polyester insaturé/montmorillonite, d'après ZHANG et coll.	66
5.18	Module de traction et résistance à la traction en fonction du taux massiques de montmorillonite, pour différentes montmorillonites, d'après JO et coll.	67
5.19	Température de transition vitreuse en fonction du taux massiques de montmorillonite cloisite ® 30B dans une matrice polyester insaturé, d'après JO et coll.	67
5.20	Résistance à la traction et module de traction en fonction de la concentration de nanoargiles, d'après LAN et PINNAVAIA	68
5.21	Facteur critique d'intensité de contrainte et énergie de rupture, en fonction du taux de renfort, d'après LIU et coll.	68

5.22 Facteur critique d'intensité de contrainte et énergie de rupture en fonction du taux de renfort, d'après ZERDA et LESSER	69
5.23 Facteur d'intensité de contrainte à la rupture pour une matrice epoxyvinylester renforcée de nanoargiles et/ou de CSR, d'après SUBRAMANIYAN et SUN	70
5.24 Variation de l'énergie de rupture en fonction du taux de renfort, d'après RAY et coll.	70
5.25 Courbes contrainte-déformation pour les composites époxyde/sépiolite, dans le cas où l'agent de réticulation est le Jeffamine D-230, d'après d'après NOHALES et coll.	71
5.26 Courbes contrainte-déformation pour les composites époxyde/sépiolite, dans le cas où l'agent de réticulation est le MDEA, d'après d'après NOHALES et coll.	72
5.27 Facteur critique d'intensité de contrainte et énergie de rupture, dans le cas où l'agent de réticulation est le Jeffamine D-230, d'après d'après NOHALES et coll.	73
5.28 Facteur critique d'intensité de contrainte et énergie de rupture, dans le cas où l'agent de réticulation est le MDEA, d'après d'après NOHALES et coll.	73
5.29 Mécanisme de renforcement dans les matériaux composites, d'après PAVLIDOU et PAPASPYRIDES	74
5.30 Schématisation du problème d'ESHELBY	79
5.31 Principe d'ESHELBY de l'inclusion équivalente	79
5.32 Représentation schématique d'une fibre et d'un feuillet	81
5.33 Représentation schématique de la modélisation en deux étapes	83
5.34 Module de YOUNG du nanocomposite époxyde/montmorillonite en fonction de la fraction massique de nanoparticules, pour différents taux d'exfoliation, d'après LUO et DANIEL	84
5.35 Module de YOUNG du nanocomposite époxyde/montmorillonite en fonction de la fraction massique de nanoparticules, pour différents facteurs de forme, d'après LUO et DANIEL	84
5.36 Évolution du quotient du module de YOUNG du composite époxyde / montmorillonite sur le module de la matrice en fonction de la fraction massique de nanoparticules, pour différents rapports des modules élastiques de la charge et de la matrice, d'après LUO et DANIEL	85
5.37 Évolution du module de YOUNG en fonction du taux de charge pour deux nanocomposites époxyde/montmorillonite, d'après YASMIN et coll.	85
5.38 Évolution du module de YOUNG en fonction du taux de charge pour deux nanocomposites (PA-6 et PA-66) renforcés de montmorillonite, d'après CHAVARRIA et PAUL	86
5.39 Ampleur de l'exfoliation en fonction de la fraction volumique d'agrégats, d'après BUR et coll.	87

5.40	Fraction de plaquettes individuelles, en fonction du taux de renfort, pour trois types de montmorillonite, YOO et PAUL	88
5.41	Représentation schématique d'un empilement de feuillets intercalés de silicates lamellaires, d'après ZARE-SHAHABADI et coll.	89
5.42	Quotient des modules élastiques du composite et de la matrice en fonction de la fraction massique de renfort, pour différentes valeurs de N, et différents taux d'exfoliation r_e , d'après ZARE-SHAHABADI et coll.	91
5.43	Influence du nombre de feuillets N empilés dans une particule élémentaire, sur le rapport des modules élastiques, pour différents taux massiques de renfort w_r et différents taux d'exfoliation r_e , d'après les données de ZARE-SHAHABADI et ses coll.	92
5.44	Quotient des modules élastiques du composite et de la matrice en fonction de la fraction massique de renfort, pour différentes valeurs de N, et différentes fonctions linéaires du taux d'exfoliation r_e , d'après ZARE-SHAHABADI et coll.	93
5.45	Comparaison entre les modèles de HALPIN-TSAI non modifié, modifié avec taux d'exfoliation constant et modifié avec taux d'exfoliation variant avec le taux de renfort et des données expérimentales tirées de la littérature, d'après ZARE-SHAHABADI et coll.	94
6.1	Sel d'ammonium quaternaire methyl tallow bis-2-hydroxyéthyle	104
7.1	Types d'arbres utilisés pour le mélange mécanique	108
7.2	Principe du moulage au contact	110
7.3	Principe du moulage par projection simultanée	111
7.4	Schéma de principe de la projection simultanée, d'après HEARN	112
7.5	Schéma d'un diffractomètre	112
7.6	Principe simplifié du fonctionnement de l'analyse mécanique dynamique	114
7.7	Montage de l'échantillon pour une sollicitation en torsion	115
7.8	Exemple : amplitude d'une fonction de réponse fréquentielle pour une plaque d'aluminium et pour une plaque de Derakane 8084	116
7.9	Exemple sur un pic de résonance de la méthode de la largeur de bande à -3 dB	117
7.10	Dispositif expérimental d'un essai au marteau d'impact	118
7.11	Accéléromètre et marteau d'impact utilisés	118
7.12	Principe d'identification des paramètres mécaniques dynamiques	119
7.13	Extraction des paramètres modaux par lissage de la FRF au voisinage des pics de résonance en utilisant le logiciel MODAN	120
7.14	Plaque 240 mm × 40 mm × 6 mm	121
7.15	Défaut de rectitude dans le plan (xy)	125
7.16	Défaut de rectitude dans le plan (yz) – déviation de 0,5° par rapport à $(O\bar{z})$	125
7.17	Défaut de rectitude dans le plan (xz) – déviation de 4° par rapport à $(O\bar{z})$	125
7.18	Section trapézoïdale dans le plan (yz)	125

7.19	Section trapézoïdale dans le plan (xy)	125
7.20	Section trapézoïdale dans le plan (xz)	126
7.21	Courbure dans le plan (yz)	126
7.22	Courbure dans le plan (xz)	126
7.23	Épaississement des bords	126
7.24	Amincissement des bords	126
7.25	Présence d'une centaine de porosités	127
7.26	Dispositif d'un essai de choc multiaxial par chute de masse	128
7.27	Machine d'impact à puits de chute CEAST 9340 d'INSTRON®	128
7.28	Types de moutons utilisés	129
7.29	Supports d'éprouvette utilisés	129
7.30	Éprouvette pour essai CHARPY entaillé	130
7.31	Exemple de courbes caractéristiques force-flèche pour différents types de défaillance en choc CHARPY instrumenté	131
7.32	Définition des points singuliers en choc CHARPY instrumenté, d'après la norme ISO 179-2	131
7.33	Exemple de courbes force-flèche dans le cas d'essais de choc multiaxial instrumenté, et aspects caractéristiques des éprouvettes après essais (cas d'éprouvettes lubrifiées), d'après la norme ISO 6603-2	132
7.34	Exemples de courbe force-flèche pour les essais d'impact par chute de masse	134
7.35	Représentation de la découpe des plaques 01 et 02	136
7.36	Représentation de la découpe des plaques de composites renforcés de fibres de verre	137
7.37	1 ^{ers} modes de flexion et de torsion	138
8.1	Diffractogramme de la Cloisite® 30B	142
8.2	Micrographies en mode STEM de Cloisite® 30B	142
8.3	Diffractogramme des suspensions de résine Momentum™ 411-350 + 5 % en masse de montmorillonite Cloisite® 30B, préparées par mélange mécanique	146
8.4	Micrographes de composites résine Momentum™ 411-350 / Cloisite® 30B réalisés par mélange mécanique	147
8.5	Diffractogramme des suspensions de résine Momentum™ 411-350 + 5 % en masse de montmorillonite Cloisite® 30B, préparées par sonication	148
8.6	Diffractogramme des composites résine Momentum™ 411-350 + mont- morillonite Cloisite® 30B, préparé selon 3 procédés différents	149
8.7	Résumé des résultats obtenus	150
9.1	Micrographies de composites Momentum + montmorillonite	154
9.2	Rapport de module de YOUNG du composite sur le module de YOUNG de la résine Momentum™ 411-350 pour différents taux massiques de Cloisite® 30B	156

9.3	Rapport de l'amortissement du composite sur l'amortissement de la résine Momentum™ 411-350 pour différents taux massiques de Cloisite® 30B	157
9.4	Représentation schématique des particules de montmorillonite dans nos composites	159
9.5	Représentation schématique d'un agrégat de montmorillonite, constitué d'un agglomérat de particules primaires non intercalées et non exfoliées .	159
9.6	Représentation schématique d'un feuillet de silicate – Hypothèse : un feuillet est un disque d'épaisseur d_s et de diamètre L	159
9.7	Représentation schématique de la morphologie du matériau pour des renforts alignés dans le plan	160
9.8	Représentation schématique de la morphologie du matériau dans le cas d'une distribution uniforme des renforts dans les trois dimensions	160
9.9	Répartition des renforts dans le composite	161
9.10	Représentation schématique des différentes étapes du procédé de modélisation	162
9.11	Calcul de l'épaisseur d'un feuillet unique de montmorillonite	168
9.12	Limite supérieure $r_{e \max 3D}$ du taux d'exfoliation pour les différentes fractions massiques de montmorillonite Cloisite® 30B et différents diamètres L de feuillets	170
9.13	Analyse de sensibilité du modèle « HALPIN-TSAI feuillets 3D »	172
9.14	Indices de sensibilité pondérés par la fraction volumique de matériau concerné, pour le modèle « HALPIN-TSAI feuillets 3D »	174
9.15	Influence des paramètres caractérisant la morphologie des composites .	175
9.16	Module de YOUNG de la 1 ^{re} matrice équivalente des composites Momentum + montmorillonite pour différents taux d'exfoliation	176
9.17	Module de YOUNG de la 2 ^e matrice équivalente des composites Momentum + montmorillonite pour un taux d'exfoliation nul et différents taux d'intercalation	177
9.18	Module de YOUNG de la 2 ^e matrice équivalente des composites Momentum™ 411-350 / montmorillonite Cloisite® 30B pour un taux d'exfoliation égal à $r_{e \max 3D}$ et différents taux d'intercalation	177
9.19	Module de YOUNG des composites Momentum + montmorillonite pour un taux d'exfoliation et un taux d'intercalation nuls et différents taux d'agglomérats	178
9.20	Module de YOUNG des composites Momentum + montmorillonite pour un taux d'exfoliation égal à $r_{e \max 3D}$ et différents taux d'agglomérats	179
9.21	Module élastique théorique maximal et minimal pour différentes pour différentes fractions massiques de montmorillonite	180
9.22	Rigidification effective et rigidification effective maximale Momentum + montmorillonite	181
9.23	Rétrocalcul du taux d'intercalation en fonction du taux d'exfoliation	183

9.24 Influence du taux d'agglomérats sur le rétrocalcul du taux d'intercalation en fonction du taux d'exfoliation, pour les différentes formulations Momentum / montmorillonite	184
10.1 Micrographies en mode STEM de Sépiolite S9	188
10.2 Micrographes de composites Momentum / sépiolite Pangel	189
10.3 Micrographies de sépiolite Pangel S9 dans une matrice thermodurcissable	190
10.4 Rapport de module de YOUNG du composite sur le module de YOUNG de la Momentum pour différents taux massiques de sépiolite	192
10.5 Rapport de l'amortissement du composite sur l'amortissement de la Momentum™ 411-350 pour différents taux massiques de sépiolite S9	192
10.6 Orientation possibles des renforts de sépiolite	193
10.7 Représentation schématique d'une aiguille de sépiolite	193
10.8 Module de YOUNG expérimental, et modélisé, des composites Momentum + sépiolite	196
10.9 Hypothèse 2 – Représentation schématique d'aiguilles de sépiolite individuelles, orientées aléatoirement, dans leur volume « réservé »	199
10.10 Hypothèse 3 – Représentation schématique de faisceaux d'aiguilles de sépiolite dans leur volume « réservé »	199
10.11 Taux d'individualisation des aiguilles de sépiolite	200
10.12 Représentation schématique du procédé de modélisation des composites renforcés de sépiolite	201
10.13 Modules élastiques expérimental et maximum théorique selon trois hypothèses	202
10.14 Répartition des renforts, et pourcentage d'augmentation du module élastique correspondant	203
11.1 Résilience des formulations Momentum™ 411-350 / Cloisite® 30B ou sépiolite S9	206
11.2 Résilience des matrices et des formulations Momentum™ 411-350 + particules cœur-coquille d'élastomère	209
11.3 Faciès de rupture de d'éprouvettes vierges	209
11.4 Micrographies – Diamètre des phases élastomère	210
11.5 Rapport de module de YOUNG de la matrice Derakane® 8084 et des formulations Momentum™ 411-350 + particules cœur-coquille d'élastomère sur le module de YOUNG de la matrice Momentum™ 411-350	211
11.6 Rapport de l'amortissement de la matrice Derakane® 8084 et des formulations Momentum™ 411-350 + particules cœur-coquille d'élastomère sur l'amortissement de la matrice Momentum™ 411-350	212
12.1 Micrographies de composites hybrides Derakane + montmorillonite ou sépiolite	214

12.2 Rapport de module de YOUNG du composite sur le module de YOUNG de la résine Derakane [®] 8084 pour différents taux massiques de renfort	217
12.3 Rapport de l'amortissement du composite sur l'amortissement de la résine Derakane [®] 8084 pour différents taux massiques de renfort	217
12.4 Résilience des formulations Derakane [®] 8084 + Cloisite [®] 30B ou sépiolite S9	219
12.5 Module élastique théorique maximal et minimal pour différentes pour différentes fractions massiques de montmorillonite Cloisite [®] 30B	220
12.6 Rigidification effective et rigidification effective maximale Derakane + montmorillonite	221
12.7 Rétrocalcul du taux d'intercalation en fonction du taux d'exfoliation	223
12.8 Influence du taux d'agglomérat sur le rétrocalcul du taux d'intercalation en fonction du taux d'exfoliation, pour les différentes formulations Derakane [®] 8084 + montmorillonite Cloisite [®] 30B	224
12.9 Efficacité du procédé d'exfoliation, d'intercalation et de la rupture des agglomérats	225
12.10 Module de YOUNG expérimental, et modélisé, des composites Derakane [®] 8084 + sépiolite Pangel S9 pour différentes fractions massiques de renfort	226
12.11 Modules élastiques expérimental et maximum théorique selon trois hypothèses	228
12.12 Rapport de la rigidité obtenue sur la rigidité théorique maximale pour tous les composites étudiés	230
13.1 Résilience des prototypes renforcés de fibres de verre	233
13.2 Rapport de la résilience des prototypes renforcés de fibres de verre sur la fraction volumique de fibres de verre	234
13.3 Rapport du module élastique (en GPa) sur la fraction volumique de fibres de verre	237
13.4 Rapport de l'amortissement (en %) sur la fraction volumique de fibres de verre	237
13.5 Représentation schématique d'une fibre de verre	238
13.6 Micrographies d'un composite Eny0.00-FGRC-PS renforcé de fibres de verre, réalisées lors d'un essai de traction	239
13.7 Module élastique modélisé pour des composites renforcés de 23 % en volume de fibres de verre	241
13.8 Rapport du module élastique (en GPa) des composites renforcés de fibres de verre sur leur densité	242
13.9 Rapport de l'amortissement modal (en %) des composites renforcés de fibres de verre sur leur densité	242
13.10 Rapport de la résilience des prototypes renforcés de fibres de verre sur la densité des composites	243

Liste des tableaux

1.1	Principaux types de nanoparticules, d'après GLOAGUEN et LEFEBVRE . .	6
3.1	Formulations des matériaux testés par BASCOM et coll.	29
4.1	Classification des phyllosilicates	32
4.2	Dimensions des feuillets individuels d'une montmorillonite naturelle, d'après CADENE et coll.	36
4.3	Principales caractéristiques physiques des montmorillonites	36
5.1	Propriétés mécaniques de composites polyester insaturé-montmorillonite organomodifiée, d'après ZHANG et coll.	66
5.2	Module d'élasticité en flexion des composites époxyde/sépiolite, dans le cas où l'agent de réticulation est le Jeffamine D-230, d'après NOHALES et coll.	72
5.3	Module d'élasticité en flexion des composites époxyde/sépiolite, dans le cas où l'agent de réticulation est le MDEA, d'après NOHALES et coll. . . .	72
5.4	Valeurs du paramètre de forme ζ en fonction de la direction de char- gement et du type de renfort, pour le modèle de HALPIN-TSAI, d'après FORNES et PAUL	81
5.5	Paramètres des modèles modifiés de HALPIN-TSAI appliqués à quatre cas réels	93
6.1	Système catalytique pour la résine Enydyne H 68372 TA	100
6.2	Propriétés typiques de la résine Enydyne® H 68372 TA	100
6.3	Propriétés typiques de la résine Enydyne® H 68372 TA recuite	100
6.4	Système catalytique de la résine Derakane Momentum 411-350	101
6.5	Propriétés typiques de la résine Derakane Momentum™ 411-350 liquide .	101
6.6	Propriétés typiques de la résine Derakane Momentum™ 411-350 recuite .	102
6.7	Système catalytique de la résine Derakane 8084	102
6.8	Propriétés typiques de la résine Derakane® 8084 liquide	103
6.9	Propriétés typiques de la résine Derakane® 8084 recuite	103
6.10	Propriétés typiques de la Cloisite® 30B	104
6.11	Dimensions typiques de particules Cloisite® 30B en microns par volume .	105
6.12	Densité de la Cloisite® 30B	105

7.1	Spécification de l'accéléromètre KISTLER	118
7.2	Spécification du marteau à impulsion KISTLER 9722A2000	119
7.3	Caractéristiques du matériau modélisé	121
7.4	Fréquences propres de référence	121
7.5	Variations des fréquences propres causées par les imprécisions de mesure	122
7.6	Variations des fréquences propres causées par les défauts de géométrie	124
7.7	Spécification de la machine d'impact à puits de chute CEAST 9340 d'INSTRON®	128
7.8	Protocoles d'essais d'impact à chute de masse pour les thermodurcis- sables chargés de particules (TD) et les composites renforcés de fibre de verre (FGRC)	130
7.9	Grandeurs disponibles après un essai de choc multiaxial et après un essai CHARPY entaillé	133
7.10	Dimensions des éprouvettes pour les différents essais réalisés sur les composites non renforcés de fibre de verre	135
7.11	Dimensions des éprouvettes pour les différents essais réalisés sur les composites renforcés de fibre de verre	136
8.1	Valeurs expérimentales et encadrement théorique de la rigidité – Mélange manuel de montmorillonite dans une matrice Momentum™ 411-350	144
8.2	Rigidité et amortissement de blocs de Momentum™ 411-350 vierge, pré- paré par mélange manuel et mélange mécanique à 2 000 rpm	145
8.3	Influence du temps de mélange, à 1 500 rpm, sur la présence d'agrégats	145
8.4	Rigidité des éprouvettes après mélange mécanique optimisé	146
8.5	Influence du temps de sonication, à 80 W, sur la présence d'agrégats . .	148
8.6	Influence de la puissance de sonication, sur la présence d'agrégats . . .	149
8.7	Rigidité des éprouvettes après sonication	149
8.8	Paramètres du mélange mécanique et de la sonication, en fonction du taux massique de montmorillonite	151
9.1	Température de transition vitreuse des composites Momentum + mont- morillonite	155
9.2	Rigidité des différentes formulations Momentum / montmorillonite	156
9.3	Amortissement des différentes formulations Momentum / montmorillonite	156
9.4	Liste des paramètres d'entrée du modèle « HALPIN-TSAI feuillets 3D » dans le cas d'un composite matrice thermodurcissable/montmorillonite .	166
9.5	Valeurs utilisées dans la littérature pour les paramètres d'entrée du modèle de HALPIN-TSAI modifié	167
9.6	Paramètres caractéristiques de la montmorillonite	169
9.7	Liste des valeurs d'entrée des paramètres du modèle « HALPIN- TSAI feuillets 3D » dans le cas d'un composite matrice thermodurcis- sable/montmorillonite	171

9.8	Valeur des indices de sensibilité du modèle « HALPIN-TSAI feuillets 3D » pour un composite matrice thermdurcissable/montmorillonite	172
9.9	Indices de sensibilité pondérés par la fraction volumique de matériau concerné	173
9.10	Liste des valeurs des paramètres d'entrée du modèle « HALPIN-TSAI feuillets 3D » dans le cas de nos composites Momentum™ 411-350 + montmorillonite Cloisite® 30B	175
9.11	Rapport du module élastique expérimental sur le modules élastique théorique maximal	180
9.12	Rigidification maximale, rigidification obtenue et efficacité du procédé	181
9.13	Composites Momentum + montmorillonite – Taux d'intercalation, pour un taux d'exfoliation de 10 %	185
10.1	Paramètres du mélange mécanique et de la sonication, en fonction du taux massique de sépiolite	188
10.2	Température de transition vitreuse des composites Momentum + sépiolite	190
10.3	Rigidité des différentes formulations Momentum + sépiolite	191
10.4	Amortissement des différentes formulations Momentum + sépiolite	191
10.5	Liste des valeurs d'entrée des paramètres du modèle « HALPIN-TSAI fibres 3D » pour les composites Momentum + sépiolite	195
10.6	Valeur des indices de sensibilité du modèle « HALPIN-TSAI feuillets 3D » pour un composite Momentum + sépiolite	196
10.7	Rétrocalcul du facteur de forme des composites Momentum + sépiolite à partir du modèle « HALPIN-TSAI fibres 3D »	197
10.8	Estimation du nombre moyen d'aiguilles de sépiolite par faisceau	198
10.9	Répartition des renforts – Hypothèse 2	202
10.10	Répartition des renforts – Hypothèse 3	203
10.11	Rapport du module élastique expérimental sur les modules élastiques théoriques selon les hypothèses 1, 2 et 3	204
11.1	Résilience des formulations Momentum™ 411-350 + Cloisite® 30B	206
11.2	Paramètres du mélange mécanique et de la sonication, en fonction du taux massique de particules cœur-coquille	208
11.3	Résilience des matrices et des formulations Momentum™ 411-350 + particules cœur-coquille d'élastomère	208
11.4	Module de YOUNG et amortissement des matrices et des formulations Momentum™ 411-350 + particules cœur-coquille d'élastomère	211
12.1	Température de transition vitreuse des composites hybrides	215
12.2	Rigidité des différentes formulations Derakane ® 8084 + Cloisite® 30B ou sépiolite S9	216
12.3	Amortissement des différentes formulations Derakane ® 8084 + Cloisite® 30B ou sépiolite S9	216

12.4 Résilience des formulations Derakane [®] 8084 + Cloisite [®] 30B ou sépiolite	218
12.5 Rapport du module élastique expérimental sur le module élastique théorique maximal	220
12.6 Rigidification maximale, rigidification obtenue et efficacité du procédé . .	221
12.7 Composites Derakane [®] 8084 + montmorillonite Cloisite [®] 30B – Plages possibles du taux d’intercalation, pour un taux d’exfoliation de 10 %	224
12.8 Comparaison des plages possibles pour les taux d’intercalation et d’exfoliation pour les composites chargés de montmorillonite	225
12.9 Rétrocalcul du facteur de forme des composites Derakane [®] 8084 + sépiolite S9 à partir du modèle de HALPIN-TSAI « fibres 3D », pour différentes fractions massiques de renfort	227
12.10 Estimation du nombre moyen \bar{N} d’aiguilles de sépiolite par faisceau, en fonction du taux de renfort	227
12.11 Rapport du module élastique expérimental sur les modules élastiques théoriques selon les hypothèses 1, 2 et 3	229
13.1 Résilience des différents prototypes renforcés de fibres de verre	232
13.2 Masses volumiques des prototypes et fractions volumiques de fibres de verre dans les prototypes	234
13.3 Utilisation du test de STUDENT pour déterminer si la différence, entre les différentes formulations, du rapport de la valeur moyenne de la résilience sur le taux de fibres de verre est significative	235
13.4 Propriétés viscoélastiques des composites renforcés de fibres de verre .	236
13.5 Comparaison des modules élastiques expérimental et modélisé	240
13.6 Quotient du coût matière au kilo des formulations les plus intéressantes par rapport au composite commercialisé par STIRAM	242
B.1 Liste des formulations fabriquées et étudiées	254
B.2 Suite liste des formulations fabriquées et étudiées	255
C.1 Fréquences propres et amortissement modal d’une plaque 250× 200 × 4	257
C.2 Fréquences propres et amortissement modal d’une plaque 200× 120 × 4	258
C.3 Fréquences propres modélisées pour les 2 plaques d’aluminium	258

Première partie

Synthèse bibliographique

Chapitre 1

Les matériaux composites et nanocomposites

Sommaire

1.1 Généralités	3
1.2 Atouts des composites	4
1.3 Mise en œuvre des composites à matrice thermdurcissable .	5
1.4 Les nanocomposites	5
1.5 Risques potentiels pour la santé et l'environnement	6

Les matériaux composites sont souvent présentés comme nouveaux, et révolutionnaires. Ils sont pourtant utilisés depuis des milliers d'années, et sont naturellement présents dans le monde végétal et animal. Le bois ou les os par exemple, sont des matériaux composites : ils sont constitués de fibres noyées dans une matrice de nature différente¹. Et le torchis², considéré comme le premier matériau composite fabriqué par les humains, est utilisé depuis le Néolithique.

1.1 Généralités

Un matériau composite est l'assemblage d'au moins deux composants de nature différente qui doivent être compatibles entre eux et se solidariser, leurs propriétés respectives se combinent pour former un matériau aux performances globales améliorées. Un matériau composite structural est généralement constitué d'une matrice et d'un renfort. Le renfort, qui peut se présenter sous différentes formes, assure l'essentiel des propriétés mécaniques (résistance à la traction, rigidité). C'est l'armature, le squelette. Parmi les types de renforts existants, les plus couramment utilisés sont les renforts fibreux : les fibres courtes (mat) ou les fibres continues (tissus ou textures multidirectionnelles) selon l'application envisagée. La matrice joue le rôle de liant, elle protège

1. Fibres de cellulose souples et résistantes, enveloppées dans une matrice de lignine assurant la continuité structurale, pour le bois, et fibres de collagène, dans une matrice d'apatite pour les os.

2. Mélange de terre et de fibres végétales, voire animales.

le renfort de l'environnement et répartit les efforts (améliorant ainsi la résistance à la compression ou à la flexion). À cela il faut ajouter une zone de liaison, l'interface, permettant de transmettre les contraintes de l'un à l'autre. Des arcs mongols³ au GLARE⁴, en passant par le béton, les matériaux composites utilisés par l'homme sont très variés. On distingue deux types de matériaux composites :

- les composites de grande diffusion (GD) constituant 95 % des composites utilisés ;
- les composites de haute performance (HP) qui présentent des propriétés mécaniques élevées, largement supérieures à celles des métaux.

Les HP, du fait de leur coût élevé, sont principalement employés dans l'aéronautique et le spatial. Ce sont surtout les composites à matrices céramiques (CMC) ou métalliques (CMM). Les GD présentent des propriétés mécaniques plus faibles mais avec un coût compatible avec une fabrication en grande série. Ce sont des composites à matrices organiques (CMO). Les matériaux composites de grande diffusion se répartissent en trois familles :

- les thermoplastiques, qui sont des polymères susceptibles d'être fondus par chauffage, et durcis par refroidissement, et ce de manière répétée, ce qui facilite leur mise en œuvre (par injection, extrusion, etc.) ;
- les thermodurcissables, polymères transformés en un produit essentiellement infusible et insoluble après traitement thermique (chaleur, radiation) ou physico-chimique (catalyse, durcisseur) ;
- les élastomères, terme qui désigne tous les caoutchoucs : substances macromoléculaires, naturelles ou synthétiques supportant de très grandes déformations (très supérieures à 100 %) de façon presque totalement réversible.

Les premiers matériaux à matrices organiques ont été fabriqués industriellement en utilisant des résines thermodurcissables sous forme liquide, permettant, à température ambiante, une bonne imprégnation des fibres utilisées comme renforts. Les résines thermodurcissables sont encore aujourd'hui les plus utilisées et c'est la famille retenue pour cette thèse. Les résines les plus couramment utilisées, dans le cas des CMO à matrices thermodurcissables, sont les résines **polyester insaturé (UP)**, peu onéreuses et utilisées avec des fibres de verre dans de très nombreuses applications et les résines **époxyvinylester (VE)**, principalement utilisées lorsque les résines **UP** ne suffisent pas (en terme de résistance chimique, de propriétés mécaniques, de résistance à la fatigue, de tenue aux températures élevées...). Ce sont ces résines qui ont été retenues pour cette étude (cf. chap. 2 page 9).

1.2 Atouts des composites

Les matériaux composites disposent de nombreux atouts par rapport aux matériaux traditionnels. Parmi les avantages fonctionnels qu'ils apportent, citons la légèreté,

3. Âme en bois, entrecollée de tendon et de corne, 2000 ans av. J.-C.

4. GLASS-REinforced : aluminium et fibres de verre.

la résistance mécanique et chimique, la liberté de formes etc. Les matériaux composites peuvent encore être améliorés par l'ajout de charges. On désigne sous le nom général de charge toute substance inerte, minérale ou végétale qui, ajoutée à un polymère de base, permet de modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, d'améliorer l'aspect de surface ou bien, simplement, de réduire le prix de revient du matériau transformé. Pour une matrice organique donnée, le choix d'une charge est déterminé en fonction des propriétés recherchées pour l'objet fini. Mais, d'une manière générale, les substances utilisables comme charges des matières polymères doivent satisfaire à un certain nombre d'exigences parmi lesquelles la compatibilité avec la résine de base et un bas prix de revient. Parmi les effets recherchés via l'incorporation de charges, on peut citer les effets barrière anti-UV, de retardateur de flamme, une amélioration des propriétés diélectriques, une augmentation de la température de transition vitreuse, une meilleure résistance au fluage, une diminution de l'absorption d'eau, etc.

1.3 Mise en œuvre des composites à matrice thermodurcissable

Les larges gammes de viscosité des résines polyesters insaturés ainsi que vinylesters, et leur réactivité ajustable en fonction des formulations et du système catalytique utilisé (cf la section 2 page 9) permettent l'utilisation de tous les procédés de mise en œuvre adaptés aux résines thermodurcissables dont les plus courants sont les suivants :

- moulage au contact ;
- projection simultanée ;
- moulage ou infusion sous vide ;
- moulage par injection ;
- compression à froid ou à chaud ([Sheet Moulding Compound \(SMC\)](#)⁵, [Bulk Moulding Compound \(BMC\)](#)⁶ ...).

Les techniques utilisées dans le cadre de cette étude sont présentées dans la section [7.2.2 page 109](#).

1.4 Les nanocomposites

Les polymères nanocomposites sont des matériaux composites composés d'une matrice polymère et de nanoparticules, dont l'une au moins des dimensions est de taille nanométrique. On peut distinguer trois types de nanocomposites selon le nombre de dimensions des nanoparticules à être de l'ordre du nanomètre (cf. TAB. 1.1).

5. Préimprégné en feuilles.

6. Préimprégné en vrac.

Tableau 1.1 – Principaux types de nanoparticules, d'après GLOAGUEN et LEFEBVRE [1]

N ¹	Exemples de particules	Dimensions typiques
1	Silicates lamellaires	Diamètre de 50 à 500 nm – Épaisseur de 1 nm
2	Nanotubes de carbone	Diamètre de 30 nm – Longueur de 10 à 50 µm
2	Trichites de cellulose	Diamètre de 15 nm – Longueur de 1 µm
3	Sphères de silice	Diamètre de 30 à 150 nm

¹ Nombre de dimensions des nanoparticules à l'échelle nanométrique

Depuis les publications sur les nanocomposites **polyamide (PA)**-argile par le centre de recherche Toyota [2, 3], de nombreuses recherches ont été menées sur la synthèse, la caractérisation ainsi que sur les propriétés des nanocomposites, afin de comprendre les principes de base des effets des nanoparticules sur la matrice polymère. Ces deux dernières décennies notamment, un grand nombre de publications sur les nanocomposites polymère/silicates lamellaires a vu le jour [4–10].

Comparés aux matrices contenant des renforts et charges de tailles conventionnelles, les nanocomposites ont montré des performances améliorées, grâce à la surface spécifique importante des nanoparticules et à des facteurs de forme significatifs. De plus, les propriétés sont atteintes avec des concentrations d'additifs beaucoup plus faibles que pour les systèmes conventionnels. Les polymères nanocomposites peuvent présenter de meilleures propriétés mécaniques [11], de retard au feu [12–14] et barrière aux gaz [15–17]. Les nanoargiles font l'objet du chapitre 4 page 31 et l'état de l'art concernant les nanocomposites polymères/silicates lamellaires est détaillé dans le chapitre 5 page 49.

1.5 Risques potentiels pour la santé et l'environnement

La présence croissante de nanomatériaux dans des produits commerciaux entraîne l'émergence d'un débat public grandissant portant sur les risques environnementaux et sanitaires des nanotechnologies par rapport à leurs avantages. Et à l'instar d'autres innovations scientifiques telles que les **Organismes génétiquement modifiés (OGM)**⁷, les nanoparticules et les nanotechnologies en général font l'objet d'une controverse publique.

Pour être en mesure de lever les incertitudes concernant les risques pour la santé et l'environnement, de considérables travaux de recherche sont en cours et à mettre en œuvre, notamment en matière de nanotoxicologie [18–20], pour combler d'importantes lacunes relatives aux connaissances dans le domaine des nanoparticules, nanomaté-

7. Organismes génétiquement modifiés

riaux et nanotechnologies. Or, bien que les publications traitant des risques potentiels associés aux nanotechnologies aient été en nombre limité par rapport à celles concernant leurs avantages, la communauté scientifique semble décidée à relever le défi. Les publications à ce sujet se sont multipliées ces dernières années, aussi nous n'en citerons que quelques unes qui nous semblent représentatives. Andrew D. MAYNARD [21, 22], directeur du Risk Science Center de l'Université du Michigan, dont le travail se concentre sur le développement et l'utilisation responsables des technologies émergentes, et sur des approches innovantes pour évaluer les risques émergents, partant du constat que certains nanomatériaux présentent des risques, en fonction de leur structure et de leur chimie, considère que ceux-ci mettent en cause de nombreuses approches conventionnelles d'évaluation et de gestion des risques. Il estime nécessaire que les personnes impliquées dans la fabrication et l'utilisation de ces matériaux sachent quels sont les risques et comment les gérer, si l'on veut que des entreprises sûres, basées sur ces nanotechnologies, puissent émerger. Il considère que c'est un défi difficile mais non impossible. OLSON et GURIAN [23] se sont intéressés aux stratégies d'évaluation des risques requises pour la transition des nanomatériaux de la recherche aux applications commerciales. Ils estiment que c'est l'interaction de la toxicité avec la persistance des nanomatériaux qui est susceptible de conduire aux nuisances les plus importantes, et que c'est de cela dont il convient de se prémunir activement. Il est, pour eux, absolument essentiel d'identifier les éventuels impacts environnementaux globaux liés à des matériaux qui sont à la fois persistants et toxiques. Ils proposent, pour l'évaluation de la pré-commercialisation des nanomatériaux, un premier dépistage de la persistance, puis une évaluation de la toxicité, avec une importance augmentée de la preuve à faire de la non-toxicité des nanomatériaux fortement persistants.

Concernant les nanoargiles, qui sont les nanoparticules utilisées dans le cadre de cette étude, LI et coll. [24] ont évalué la cytotoxicité et la génotoxicité de silicates lamellaires exfoliés afin de déterminer si ceux-ci peuvent être utilisés dans le domaine biomédical. Ils concluent de leurs études *in vitro* que les silicates lamellaires exfoliés sont sans effet sur l'activité mutagène, qu'ils ne produisent pas de dommages chromosomiques et n'induisent aucune altération significative de l'ADN. De plus, ils constatent, par des essais de la toxicité aiguë par voie orale sur des rats, que la dose létale est supérieure à 5 700 mg par kilogramme de masse corporelle. Dans l'ensemble, ils montrent l'innocuité des silicates lamellaires exfoliés pour des usages potentiels dans des domaines biomédicaux.

MCCONNOCHIE et coll. [25] ont étudié, sur plusieurs années, l'éventuel impact de la sépiolite sur la santé de la totalité de la main d'œuvre de la plus grosse usine de fabrication de sépiolite au monde. Ils concluent qu'il y a peu de raisons de soupçonner des effets néfastes dus à l'inhalation de la sépiolite. D'après eux, les utilisateurs occasionnels de sépiolite ne sont pas susceptibles de souffrir de dommages aux poumons. BELLMANN et coll. [26], dans leur étude sur les effets sur la santé de sépiolites provenant de différents gisements, mettent l'accent sur l'importance de connaître la distribution de taille des aiguilles de sépiolite étant donné que seuls les échantillons présentant une

fraction de fibres de longueur supérieure à 8 µm sont susceptibles de présenter des risques de cancérogénicité⁸.

8. Propension d'une substance à provoquer un cancer.

Chapitre 2

Les matrices thermodurcissables (TD)

Sommaire

2.1 Polyester insaturé (UP)	9
2.1.1 Préparation des polyesters insaturés	10
2.1.2 Les résines polyesters insaturés au dicyclopentadiène	11
2.1.3 Réticulation des polyesters insaturés	13
2.1.4 La copolymérisation à froid	14
2.1.5 Propriétés générales	15
2.2 Époxyvinylester (VE)	15
2.2.1 Synthèse	15
2.2.2 Constituants	16
2.2.3 Réticulation des époxyvinylesters	18
2.2.4 Propriétés générales	18

Le caractère thermoplastique ou thermodurcissable d'un polymère se détermine selon sa capacité ou son incapacité à atteindre un état fluide par chauffage. Le ramollissement et la fusion d'un polymère ne peuvent être atteints que si les macromolécules individuelles peuvent se séparer, ce qui est possible pour les chaînes linéaires ou ramifiées maintenues ensemble par des forces secondaires de type van der Waals ou liaisons hydrogène. Dans le cas des polymères **thermodurcissables (TD)**, une macromolécule géante constituée de motifs de répétition liés entre eux par des liaisons covalentes se forme lors de la réaction de réticulation, créant un réseau tridimensionnel [27].

2.1 Polyester insaturé (UP)

Le terme de résine **UP** se rapporte à une résine sous forme liquide obtenue par dissolution du prépolymère polyester insaturé dans un diluant réactif copolymérisable¹ [28]. Les résines polyesters insaturés sont obtenues par polycondensation d'un

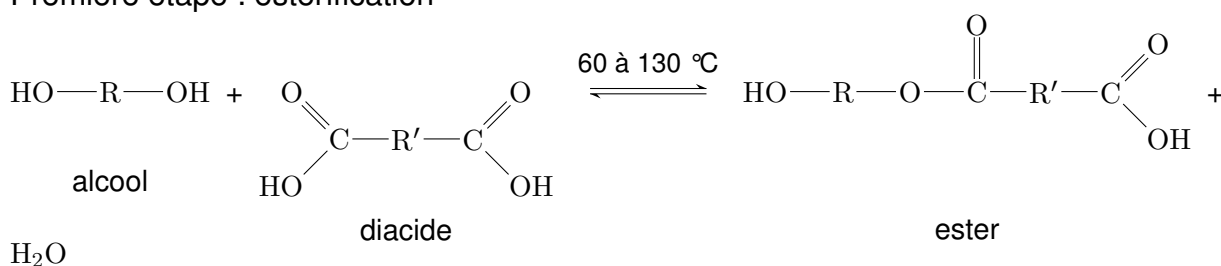
1. Le plus utilisé étant le styrène.

ou plusieurs diacides sur un ou plusieurs glycols² [29], le terme insaturé se rapportant à la présence d'une double liaison éthylénique susceptible de réagir avec le diluant réactif pour former un réseau tridimensionnel.

2.1.1 Préparation des polyesters insaturés

Par estérification-polycondensation d'un ou plusieurs glycols sur un ou plusieurs diacides, on obtient un polyester linéaire et thermoplastique [28, 29]. Lorsque l'un des constituants est porteur d'une double liaison éthylénique, le polyester est dit insaturé. Son appellation usuelle est polycondensat, ou résine de masse. Le schéma réactionnel type d'obtention d'un polycondensat est donné FIG. 2.1.

Première étape : estérification



Seconde étape : polycondensation

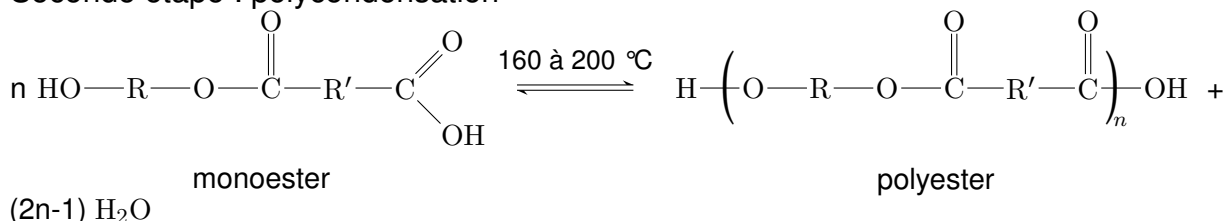


FIGURE 2.1 – Réactions d'obtention type d'un polycondensat

Ce polycondensat est soluble dans certains composés vinyliques, acryliques ou allyliques, appelés monomères, et qui sont utilisés comme diluants réactifs copolymérisables susceptibles de réagir sur les liaisons éthyléniques. La solution obtenue par dilution de la résine de masse dans un monomère est appelée résine polyester. Le groupe caractéristique des polyesters est donné FIG. 2.2.

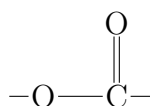


FIGURE 2.2 – Groupe caractéristique des polyesters

De nombreuses formules de polyesters insaturés peuvent être réalisées en fonction de la nature des groupes R et R' des alcools et acides utilisés. Quelques exemples de ces groupes sont donnés FIG. 2.3.

2. Un polyol ou glycol est un composé organique caractérisé par plusieurs groupement hydroxyles (au moins 2). Sa formule générale est $c_n H_{2n+2} O_n$.

2.1. Polyester insaturé (UP)

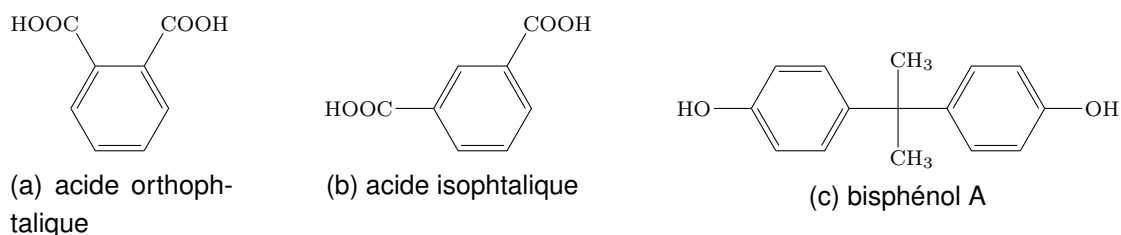


FIGURE 2.3 – Structures chimiques de différents acides et alcools utilisés pour la fabrication de polyesters insaturés

La résine pure ou formulée peut être réticulée thermiquement, par irradiation ou encore à température ambiante, la réticulation étant alors déclenchée par un système catalytique dont le choix est fonction du procédé utilisé.

2.1.2 Les résines polyesters insaturés au dicyclopentadiène

Le **dicyclopentadiène (DCPD)**, représenté FIG. 2.4, est un dimène de cyclopentadiène formé par une réaction d'addition de Diels-Alder.

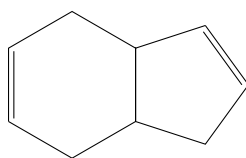


FIGURE 2.4 – Dicyclopentadiène

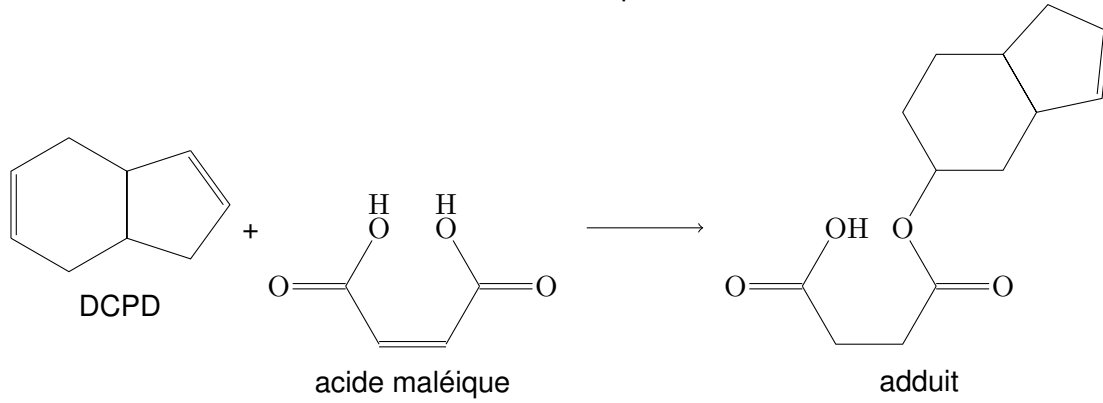
C'est un intermédiaire hautement réactif utilisé pour la fabrication d'un large éventail de résines (résines d'hydrocarbures aromatiques, polyesters insaturés, phénoliques et époxydes). Depuis les années 80, le **DCPD** est utilisé pour la synthèse de prépolymères polyesters insaturés par un procédé d'addition d'acide [30] qui s'effectue en deux étapes (voir FIG. 2.5) :

- une première étape de formation d'un adduit par réaction de l'acide maléique sur le **DCPD** en présence d'eau ;
- une seconde étape où cet adduit va réagir avec les polyols pour former le prépolymère.

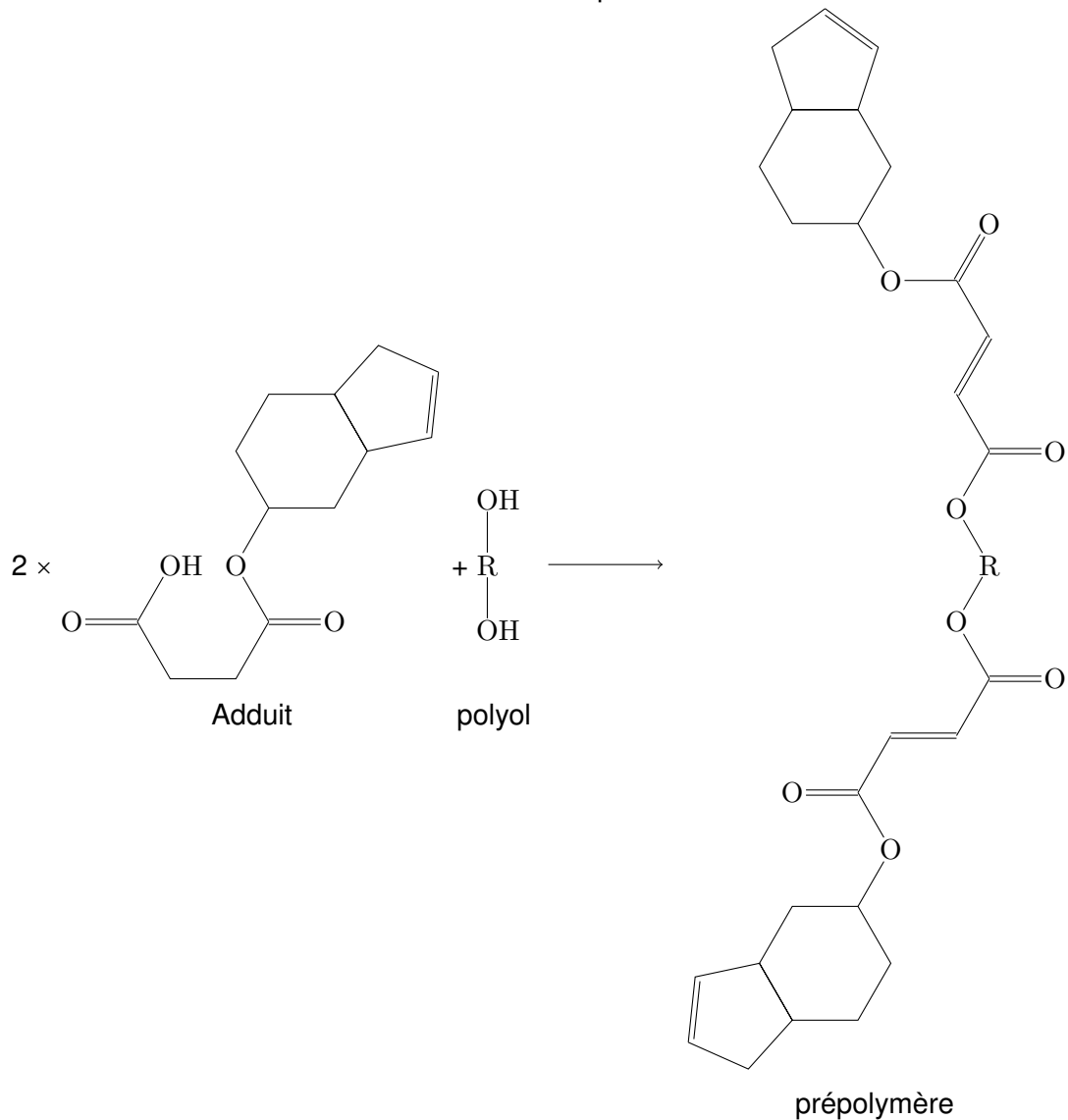
Les résines au **DCPD** présentent, par rapport aux résines conventionnelles, les caractéristiques suivantes [28] :

- elles présentent un meilleur pouvoir mouillant vis à vis des charges et des renforts ;
- les formulations nécessitent moins de diluant réactif (le styrène en général) à viscosité constante ;
- elles présentent une meilleure cinétique de polymérisation à température ambiante ainsi qu'une meilleure conversion de polymérisation ;
- les pièces moulées ont un meilleur aspect ;
- elles sont utilisables avec tous les procédés de moulage.

Première étape :



Seconde étape :



où R = alkyle

FIGURE 2.5 – Synthèse des polyesters insaturés au DCPD par le procédé d'addition d'acide, d'après [28]

De plus, les propriétés mécaniques des composites obtenus à partir de ces résines au DCPD ne diffèrent pas de celles des composites à base de résines UP conventionnelles.

2.1.3 Réticulation des polyesters insaturés

La réticulation se fait selon un mécanisme de polymérisation par voie radicalaire [27, 31], qui est une réaction en chaîne faisant intervenir des radicaux libres, et est caractérisée par trois étapes simultanées :

- l'amorçage ;
- la propagation ;
- la terminaison.

L'amorceur créé en se décomposant des radicaux libres instables qui vont être attirés par les insaturations environnantes avec lesquelles ils vont réagir. C'est l'étape d'amorçage : l'électron libre d'un radical va, en cassant la liaison π d'une double liaison, former avec un des électrons de cette liaison, une liaison simple stable. On obtient ainsi le premier maillon de la chaîne. L'électron restant après rupture de cette liaison π va lui aussi se stabiliser par rupture d'une autre double liaison. C'est l'étape de propagation : des macro-radicaux se forment par additions successives. Dans le cas des résines UP, les radicaux peuvent réagir sur les insaturations du polycondensat comme sur celles du monomère réactif (généralement le styrène). L'étape de terminaison se produit lorsque deux macro-radicaux en croissance réagissent entre eux. Le système catalytique est en général constitué de trois éléments :

- amorceurs ;
- accélérateurs (catalyseurs) ;
- inhibiteur.

2.1.3.1 Les amorceurs

Les amorceurs, aussi appelés durcisseurs, servent à générer, par décomposition, des radicaux libres qui vont permettre la réaction de polymérisation par voie radicalaire. Ces amorceurs sont des peroxydes organiques, caractérisés par la présence d'une liaison $-O-O-$ appelée groupe «peroxy ». La formule générale des peroxydes organiques est : $R-O-O-R'$. La liaison $-O-O-$, instable, procure un important pouvoir oxydant aux peroxydes organiques. Certains d'entre eux sont des matières dangereusement réactives qui se décomposent très rapidement, ou de façon explosive. En effet, les peroxydes peuvent subir une réaction de coupure homolytique intramoléculaire sous l'action de températures modérées, voire sous l'action d'un rayonnement UV ou à la suite d'une réaction d'oxydoréduction. La décomposition d'un peroxyde donne naissance à deux radicaux libres de la forme $R\cdot$ et $R'\cdot$. Différentes classes de peroxydes peuvent être utilisées, elles sont détaillées par JANNEL [28] pour les UP et SCHNEIDER [32] pour les résines vinylesters pour lesquels le mécanisme d'action des catalyseurs est le même. Les peroxydes sont associés à des accélérateurs (catalyseurs) compatibles pour être décomposés à température ambiante par une réaction d'oxydyoréduction. Un amorceur est caractérisé par son temps de demi-vie $t_{1/2}$ qui est la durée nécessaire pour que la moitié de l'amorceur ait formé des radicaux. Le temps de demi-vie dépend de la température.

2.1.3.2 Les accélérateurs

Le choix de l'accélérateur se fait en fonction de sa compatibilité avec l'amorceur [28]. Les accélérateurs sont habituellement des sels métalliques dont les plus courants sont le naphtéate ou l'octoate de cobalt.

2.1.3.3 Les inhibiteurs

Les inhibiteurs sont utilisés pour retarder le démarrage de la réaction de réticulation afin de permettre par exemple l'imprégnation des fibres de verre ou la dispersion de charges dans les composites. Parmi les inhibiteurs courants, citons l'hydroquinone, qui permet notamment de stabiliser les résines lors de leur stockage et la benzoquinone utilisée pour stabiliser les préimprégnés [28].

2.1.4 La copolymérisation à froid

Pour la plupart des applications, les résines UP ou VE contenant du styrène sont réticulées à température ambiante par addition d'un amorceur de type peroxyde et d'un accélérateur. La résine passe de l'état liquide visqueux à l'état de gel puis à l'état de solide infusible. La réaction est exothermique (cf. FIG. 2.6), et la cinétique de durcissement dépend de la réactivité de la résine, de la forme de l'objet fabriqué (notamment son épaisseur), de la température à laquelle s'effectue le procédé de mise en œuvre, de la nature et du dosage du système catalytique.

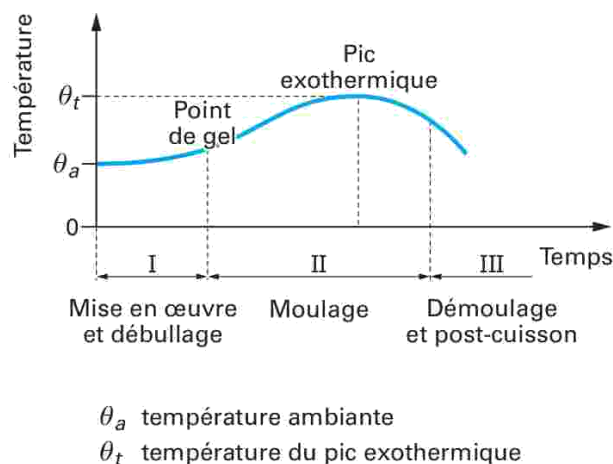


FIGURE 2.6 – Réaction de polymérisation à froid : courbe de montée en température, d'après [28]

Le temps de gel ou de gélification est le temps qui s'écoule entre le moment où est ajouté à la résine le dernier constituant du système catalytique et le moment où celle-ci commence à gélifier et ne coule plus. Sa détermination est très importante lorsque le procédé de mise en œuvre du composite se fait par stratification manuelle (moulage au contact) ou par projection simultanée puisque dans le premier cas, il équivaut au temps

maximal de façonnage tandis que dans le second cas, il impose l'intervalle de temps pendant lequel une imprégnation et un débullage corrects doivent se faire [28].

2.1.5 Propriétés générales

Les résines polyesters insaturés copolymérisables présentent de multiples avantages [29] parmi lesquels :

- facilité de manutention des résines liquides ;
- excellent rapport coût/performances ;
- bonnes propriétés mécaniques ;
- facilité de coloration ou de modification ;
- stabilité dimensionnelle.

Ces avantages sont dépendants de 6 principaux facteurs [28] :

- la structure des constituants (diacides et glycols) ;
- le taux, le mode et la place de l'insaturation du polyester ;
- la masse moléculaire de la résine masse ;
- la structure du ou des monomères ;
- la proportion relative du polycondensat et des monomères ;
- les ajouts de charges, renforts, etc.

Parmi les différents types de résines polyester insaturé, la résine orthophtalique, basée sur l'acide orthophtalique (cf. FIG. 2.3a) est la plus courante. La résine isophtalique, basée sur l'acide isophtalique (cf. FIG. 2.3b) procure au composite une meilleure tenue à l'humidité tandis que la résine bisphénol, basée sur le bisphénol A (cf. FIG. 2.3c) possède de bonnes caractéristiques chimiques et thermiques.

2.2 Époxyvinylester (VE)

Les résines VE se rapprochent des résines polyesters par leur mode de polymérisation et leurs applications. Cependant, leurs modes de mise en œuvre, ainsi que les propriétés tant physiques que chimiques des produits finis sont très différents et se rapprochent davantage des résines époxydes. C'est à cause des similitudes entre les familles de résines époxydes et vinylesters que l'appellation de celles-ci est dorénavant résines époxyvinylesters (VE).

2.2.1 Synthèse

Les résines époxyvinylesters [33] sont constituées d'un monomère diméthacrylique, duquel le matériau réticulé tire la plupart de ses propriétés, et d'un monomère réactif, tel que le styrène, qui joue le rôle de diluant réactif copolymérisable, permettant de diminuer la viscosité et de faciliter la manipulation des résines époxyvinylesters à température ambiante et prenant part à la réaction de réticulation.

2.2.2 Constituants

2.2.2.1 Monomère diméthacrylique

Le monomère diméthacrylique est obtenu [32] par addition d'un acide carboxylique sur une résine époxyde comme représentée sur la figure 2.7.

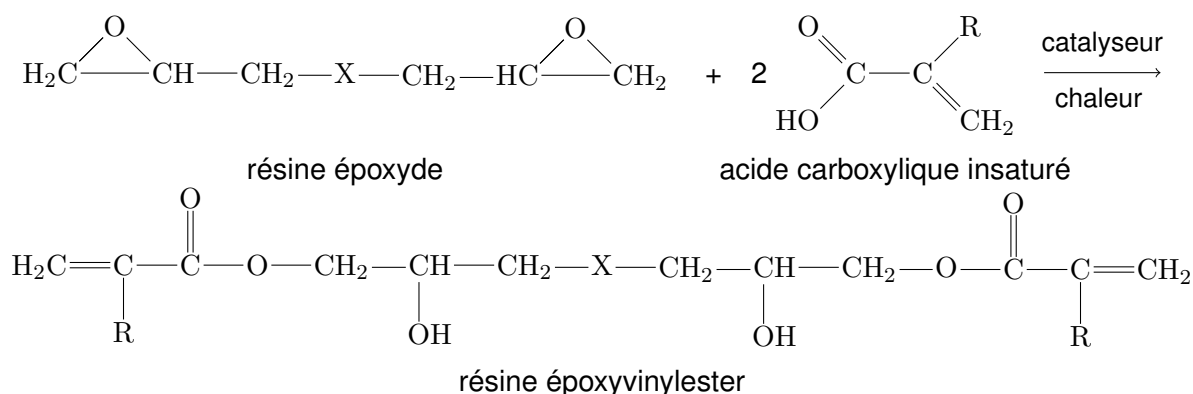


FIGURE 2.7 – Réaction d'obtention d'une résine époxyvinylester, d'après SCHNEIDER [32]

Le radical R de l'acide carboxylique peut être H (acide acrylique) ou CH₃ (acide méthacrylique). L'acide méthacrylique est l'acide carboxylique insaturé le plus utilisé pour l'addition sur une résine époxyde, à cause de sa meilleure résistance chimique. Il est notamment utilisé pour les composites renforcés de fibres. L'acide acrylique, quant à lui, est plutôt utilisé pour l'obtention de vernis et de peintures polymérisables par radiation UV. Dans la figure 2.7, X représente le motif de la résine époxyde utilisée. Ce motif peut être très variable mais en pratique, l'obligation de trouver un compromis entre les propriétés physiques, la résistance chimique et les impératifs économiques limite le type de motifs effectivement utilisés. Une résine époxyde est définie comme une molécule contenant plus d'un groupe époxy, qui consiste en un oxygène relié à deux carbones successifs, ainsi que schématisé sur la figure 2.8.

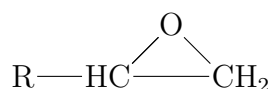


FIGURE 2.8 – Groupe époxy

Les résines époxydes les plus couramment utilisées pour l'obtention du monomère diméthacrylique sont les 2 types de résine époxyde les plus courants, à savoir les résines du type **diglycidyléther du bisphénol A (DGEBA)**³, basées sur le Biphénol-A, résines qui présentent un excellent compromis entre les propriétés mécaniques, la résistance chimique et le prix de revient, et représentent 95% du tonnage mondial des résines époxydes, et les résines de type **Époxy Phénol Novolaques (EPN)**. Les EPN sont utilisées préférentiellement aux **DGEBA** lorsque de meilleures propriétés de résistance chimique ou de résistance aux températures élevées sont recherchées. Il est également possible d'obtenir un meilleur comportement au feu pour les résines époxyvinylesters

3. le A signifiant que le biphénol est fabriqué à l'aide d'acétone.

2.2. Époxyvinylester (VE)

en partant d'une résine époxyde bisphénolique halogénée (généralement avec du brome). Cependant, le monomère le plus courant dans les résines époxyvinylesters est obtenu en faisant réagir un acide méthacrylique, avec un oligomère époxyde basé sur le Bisphénol-A (cf. FIG.2.9).

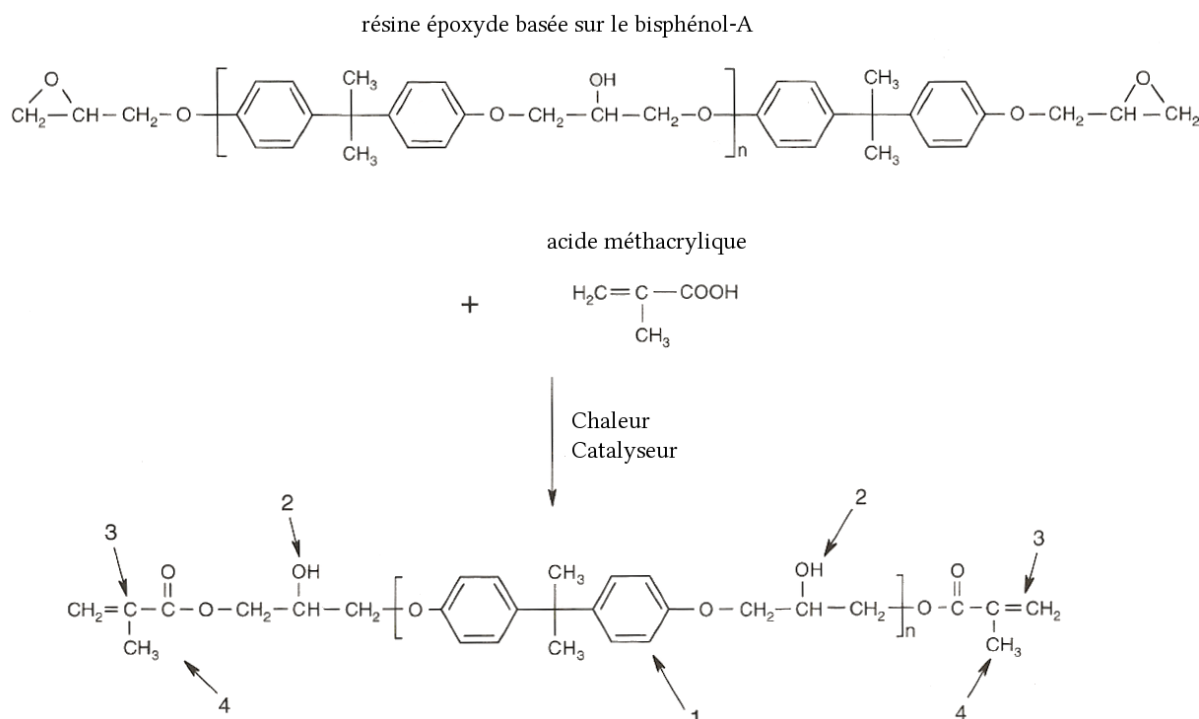


FIGURE 2.9 – Structure d'un monomère diméthacrylique basée sur une résine DGEBA

Les éléments caractéristiques de la structure du monomère diméthacrylique, fléchés sur la figure 2.9, donnant au matériau réticulé final ses propriétés sont les suivantes [32, 33] :

1. les cycles aromatiques procurent à la résine époxyvinylester une meilleure ténacité, une résistance à la chaleur et à l'oxydation plus importante et des propriétés mécaniques plus élevées ;
2. les groupements hydroxyles participent à la résistance chimique des stratifiés en améliorant l'interface entre la résine et la fibre de verre ensimée ;
3. les insaturations situées en bout de chaîne, fournissent les sites particulièrement réactifs pour la réticulation ;
4. les groupements méthyles stabilisent les groupements esters vis-à-vis du risque d'hydrolyse, ce qui améliore la résistance aux attaques chimiques.

2.2.2.2 Diluant réactif copolymérisable

La faible viscosité du styrène, permettant d'appliquer aux résines époxyvinylesters la plupart des procédés de mise en œuvre, ainsi que son prix, en font le solvant réactif le plus utilisé. Sa proportion varie entre 25% et 50% selon le type de résine utilisée.

D'autres monomères copolymérisables, tels que le vinyltoluène ou le méthacrylate de méthyle, peuvent être utilisés lorsque l'obtention de propriétés spécifiques est recherchée.

2.2.3 Réticulation des époxyvinylesters

Comme dans le cas des résines polyesters insaturés (cf. la section 2.1.3), c'est un mécanisme radicalaire qui régit la réaction de réticulation des résines vinylesters, et à l'instar des polyesters insaturés, la réticulation des époxyvinylesters peut aussi s'effectuer par une copolymérisation à froid.

2.2.4 Propriétés générales

Les résines vinylesters ont la particularité de présenter des insaturations en bout de chaîne de la molécule de prépolymère, les réactions avec l'amorceur ou avec un macro-radical en croissance, ne peuvent se faire qu'à partir de ces bouts de chaînes, contrairement à ce qui se produit dans le cas des résines polyesters insaturés, dont les insaturations sont situées au cœur de la molécule de prépolymère. Cette caractéristique conduit à un thermodurcissable plus résistant aux chocs étant donné que la longueur totale de la chaîne moléculaire est disponible pour se déformer et absorber les chocs mécaniques ou thermiques [32]. De plus, les résines vinylesters présentent une bonne résistance au vieillissement et une bonne résistance chimique (les propriétés anticorrosives des résines vinylesters sont résumées par SCHNEIDER [32]).

Les caractéristiques des résines utilisées dans le cadre de cette étude sont détaillées dans la section 6.1 p. 99.

Chapitre 3

Le renforcement des matrices thermodurcissables par une phase élastomère

Sommaire

3.1	Obtention de systèmes biphasés	20
3.1.1	Élastomère liquide - Séparation de phase	20
3.1.2	Particules préformées « cœur-coquille » d'élastomère	24
3.2	Propriétés mécaniques des TD renforcés par une phase élastomère	24

Les résines thermodurcissables, formant un réseau hautement réticulé, sont fragiles par nature : elles présentent l'inconvénient d'avoir une résistance à l'impact et à la fissuration restreinte, ce qui limite leur domaine d'application. L'amélioration de la ténacité des résines thermodurcissables a fait l'objet de très nombreuses recherches. Plusieurs voies permettant d'améliorer la ténacité ont été identifiées [34] :

- la modification chimique du squelette du polymère afin de le rendre plus flexible ;
- l'augmentation de la masse moléculaire du monomère et la modification du procédé de réticulation afin de diminuer le degré de réticulation de la matrice ;
- l'incorporation d'une seconde phase au système.

Les deux premières méthodes ont tendance à dégrader certaines propriétés jugées souhaitables, telles qu'une rigidité ou une température de transition vitreuse élevées. La dernière méthode, consistant en l'incorporation d'une seconde phase, permet de limiter de tels effets négatifs sur les propriétés de la résine. Les différentes approches étudiées pour cette dernière méthode concernent typiquement l'ajout dans la matrice polymère de particules flexibles (thermoplastique, élastomère) ou rigides (verre, céramique) de taille micrométrique ou nanométrique.

Il existe deux voies usuelles d'obtention de système biphasique matrice thermodurcissable–phase élastomère : la précipitation de phase d'élastomère liquide et l'ajout de particules élastomères cœur-coquille préformées. Elles sont détaillées dans la section suivante.

3.1 Obtention de systèmes biphasés

Les systèmes biphasés les plus largement étudiés concernent les matrices époxydes [35–51], les publications concernant les matrices époxyvinylesters [52–56] ou polyesters insaturés [53, 57–59] se trouvent en quantité beaucoup plus limitée. Des deux voies usuelles d'obtention de système biphasique matrice thermodurcissable—phase élastomère, la méthode la plus couramment utilisée dans le passé est la méthode par séparation de phase, au cours de laquelle, un élastomère liquide (liquid rubber en anglais), initialement miscible dans une résine thermodurcissable, précipite lors de la réticulation pour former une seconde phase élastomère discrète [56, 60]. La seconde méthode a été de plus en plus utilisée au cours des dernières années. Elle consiste en un mélange, avant réticulation, de particules élastomères multiphasés cœur-coquille (core-shell rubber ou CSR, en anglais) dans la matrice [56, 60, 61].

3.1.1 Élastomère liquide - Séparation de phase

La méthode par séparation de phase, RIPS¹, est gouvernée par un processus thermodynamique et permet d'obtenir des morphologies (tailles et distribution des particules) très variées [60, 62]. L'élastomère liquide, qui est initialement miscible dans la matrice thermodurcissable, démixe lors de la réaction de réticulation pour former des particules discrètes. L'augmentation de la masse moléculaire de la matrice lors de la réticulation entraîne une diminution de la compatibilité du système élastomère/résine thermodurcissable, ce qui provoque la précipitation [60]. Plus précisément, cette séparation de phase est induite par un déséquilibre de l'évolution de l'énergie libre de mélange ΔG_m .

3.1.1.1 Nature de la phase élastomère

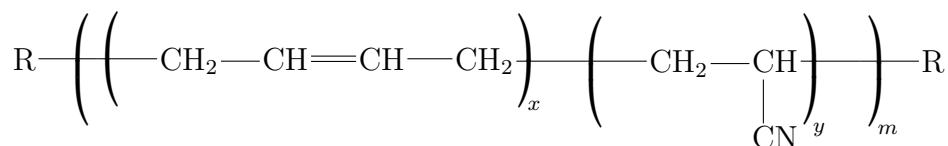
Les élastomères liquides les plus étudiés, notamment avec des matrices époxy, sont les copolymères butadiène acrylonitrile terminés par un groupement carboxyle (CTBN²). Des copolymères acrylonitrile-butadiène comportant d'autres groupes terminaux que les groupements carboxyles (cf. FIG.3.1) ont été largement utilisés.

L'équilibre compatibilité-incompatibilité entre l'élastomère liquide et la résine, la réactivité des groupements terminaux des élastomères liquides, la température de recuit, la proportion volumique d'élastomère, la masse molaire d'élastomère liquide et le système catalytique utilisé peuvent influencer de façon importante la morphologie et donc la ténacité du système biphasé [56]. Initialement, pour que l'élastomère liquide et la résine soient miscibles, une bonne compatibilité est nécessaire, les paramètres de solubilité de l'élastomère et de la résine doivent donc être proches. Cependant, pour que la réaction de séparation de phase se produise, les paramètres de solubilité

1. Reaction Induced Phase Separation.

2. Carboxyl-terminated butadiene acrylonitrile.

3.1. Obtention de systèmes biphasés



Groupement R Formule

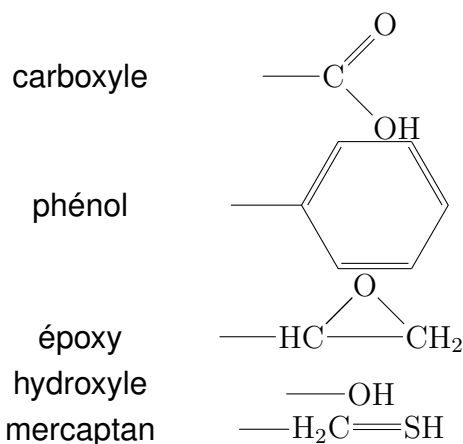


FIGURE 3.1 – Structure chimique des élastomères acrylonitrile-butadiène et groupe-ment réactifs usuels utilisés pour modifier les polymères thermodurcissables, d'après ROBERTS et coll. [56]

doivent évoluer au cours de la réaction de réticulation [60, 62]. Augmenter la réactivité des groupements terminaux de l'élastomère vis à vis de la résine peut augmenter la qualité de l'interface entre l'élastomère et la résine, et donc, dans la plupart des cas, augmenter la ténacité mais cela peut aussi diminuer l'efficacité de la réaction de séparation de phase. Les systèmes les plus étudiés sont ceux contenant une résine époxyde DGEBA et des CTBN [50, 62–64]. Le diagramme de phase de ces systèmes présente un comportement UCST³ [27], c'est à dire que la miscibilité des composants augmente avec la température, et il existe une température critique au delà de laquelle les composés du mélange sont miscibles quelles que soient leurs proportions. Par exemple, pour des CTBN ayant un pourcentage massique d'acrylonitrile de 10 %, le mélange est miscible au delà d'une température de 155 °C, à 18 % d'acrylonitrile dans les CTBN, la température critique supérieure de solution n'est plus de 55 °C tandis que les CTBN contenant 26 % d'acrylonitrile sont totalement miscibles dans une résine époxyde DGEBA [27, 64].

3.1.1.2 Principe de la séparation de phase

D'après le second principe de la thermodynamique, l'état de miscibilité de tout mélange est gouverné par l'énergie libre de mélange ΔG_m du système :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (3.1)$$

où ΔH_m est l'enthalpie du mélange, ΔS_m , son entropie et T sa température.

3. UCST, upper critical solution temperature, température critique supérieure de solution.

La miscibilité d'un mélange réactif de 2 composants, A et B, de composition ϕ , peut être étudiée à partir de l'allure de la courbe $\Delta G_m(\phi)$ en fonction de la composition ϕ du mélange à une température donnée [60, 65] (cf. FIG. 3.2).

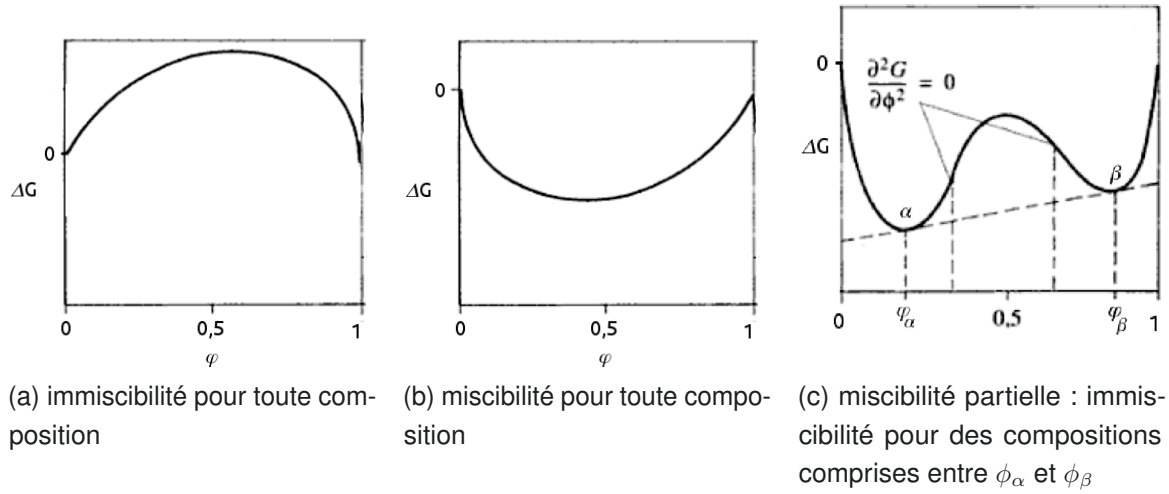


FIGURE 3.2 – Évolution de l'enthalpie $\Delta G_m(\phi)$, en fonction de la composition ϕ du mélange

Si l'énergie libre du mélange est positive (FIG. 3.2a), le système est hétérogène, c'est à dire immiscible. Pour que le mélange soit miscible pour toute composition ϕ (FIG. 3.2b), il faut que $\Delta G_m(\phi)$ soit négatif et présente une courbure positive (EQ. (3.2)), pour tout ϕ .

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m(\phi)}{\partial \phi^2} > 0 \quad (3.2)$$

Lorsqu'une séparation de phase est possible (FIG. 3.2c), la courbe $\Delta G_m(\phi)$ est alors caractérisée par la présence d'une tangente commune en deux points (notés ici α et β) et par deux points d'inflexion pour lesquels la dérivée seconde est nulle (EQ. (3.2)).

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m(\phi)}{\partial \phi^2} = 0 \quad (3.3)$$

Entre 0 et ϕ_α et ϕ_β et 1, le mélange reste stable, mais entre ϕ_α et ϕ_β , une séparation de phase est l'état thermodynamiquement stable, bien que $\Delta G_m(\phi)$ soit négatif. Entre les deux points d'inflexion, où la dérivée seconde est négative, le mélange est dans un état instable et la séparation de phase se produit de façon spontanée par décomposition spinodale. La décomposition spinodale peut conduire à des structures bi-continues mais peut aussi mener, par minimisation de l'interface, à une structure nodulaire [42, 43] (cf. FIG. 3.3) par fragmentation d'une structure initialement bi-continue.

Sur un diagramme conversion/composition, les deux points α et β ayant une tangente commune correspondent aux limites de la décomposition binodale qui est, elle, un processus de germination et de croissance, non spontanée (il y a une barrière énergétique à la séparation de phase), menant à une structure nodulaire. Dans la région métastable correspondant à la région comprise entre la binodale et la spinodale, le

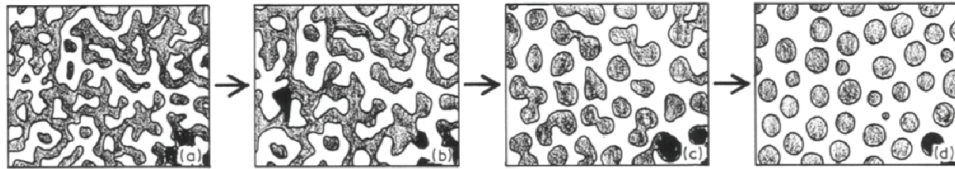


FIGURE 3.3 – Mécanisme de séparation de phase d'après Yamanaka et coll. [42, 43]

mécanisme de séparation de phase est déterminé par le rapport k de la vitesse de séparation de phase et de la vitesse de polymérisation [62] :

$k \rightarrow \infty$ l'équilibre est immédiat et le système évolue selon la courbe binodale.

$k \rightarrow 0$ aucune séparation de phase ne se produit tant que la courbe spinodale n'est pas atteinte. Le système entre alors dans la zone instable, La séparation de phase se produit alors de façon spontanée et continue, générant une morphologie bi-continue.

Le point où décompositions spinodale et binodale se rejoignent est le point critique, correspondant à une composition critique ϕ_{critique} . D'après WILLIAMS et coll. [62], la composition critique d'un mélange de polymère P de masse molaire Z_P et d'un modifiant M de masse molaire Z_M est donné par l'équation (3.4).

$$\phi_{\text{critique}} = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{Z_P}{Z_M}}} \quad (3.4)$$

Connaître cette composition critique est très intéressant car le type de mécanisme de séparation de phase dépend de la proportion de chacun des constituants. Le mécanisme de germination et croissance est favorisé lorsque l'un des constituants est en faible proportion, tandis que lorsque la proportion de chacun des constituants est importante, la séparation de phase se fait généralement selon un mécanisme de décomposition spinodale. Les formulations contenant une quantité de modifiant inférieure à la composition critique conduisent à une phase séparée plus riche en modifiant tandis que les formulations contenant une quantité de modifiant M supérieure à la composition critique conduisent à une inversion de phase, une phase séparée plus riche en polymère. Dans le cas qui nous intéresse ici, cela reviendrait à obtenir un élastomère renforcé par un thermodurcissable, au lieu d'obtenir un thermodurcissable renforcé par une phase élastomère.

Parmi les avantages de l'utilisation d'élastomères liquides pour renforcer des matrices thermodurcissables, on peut noter la facilité de préparation et l'adaptabilité du niveau d'interaction entre l'élastomère et la matrice en choisissant les groupements terminaux adaptés. Les principaux inconvénients sont le fait que tout l'élastomère liquide ne précipite pas lors de la réaction de réticulation, ce qui peut entraîner une diminution du module de Young et de la température de transition vitreuse. Par conséquent, le procédé doit être parfaitement contrôlé.

3.1.2 Particules préformées « cœur-coquille » d'élastomère

Les types de particules d'élastomère les plus commercialisés pour renforcer les polymères sont les **particules cœur-coquille (CSR)** ⁴.

3.1.2.1 Nature de la phase élastomère

Les **CSR** sont des particules multiphases typiquement constituées d'un cœur mou élastomérique et d'une coquille rigide (cf. FIG. 3.4).

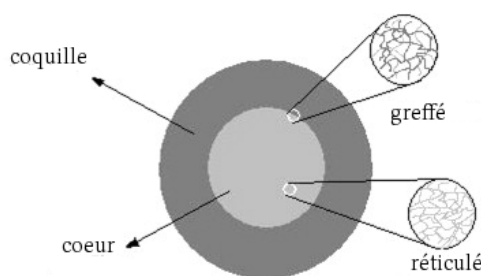


FIGURE 3.4 – Schéma d'une particule cœur-coquille

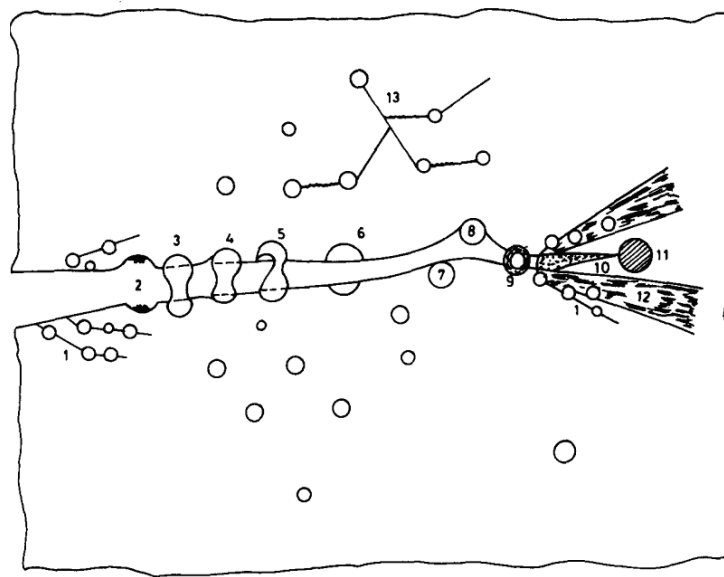
Elles sont fabriquées par polymérisation en émulsion. Le cœur élastomérique réticulé est généralement un poly(butyl acrylate), un poly(butadiène) ou un polydiméthylsiloxane. Son rôle est de fournir une seconde phase élastomère nécessaire au renforcement en ténacité d'une résine thermodurcissable fragile. Le diamètre du cœur peut varier de 50 nm à 5 µm. Les matériaux les plus courants pour la coquille sont le poly(méthylméthacrylate), les copolymères styrène-acrylonitrile, polyester terminé hydroxyle, poly(épichlorhydrine) et polyacrylates. Le **CSR** le plus couramment utilisé dans les résines époxydes est le méthylméthacrylate-butadiène-styrène (MBS), avec une taille moyenne de particule de 0,2 µm. La coquille est greffée au cœur. Elle a deux fonctions principales : empêcher la coalescence des particules et permettre une bonne dispersion des **CSR** dans la matrice grâce à une bonne compatibilité. La composition de la coquille influence l'adhésion de la particule à la matrice, or une interface forte entre la matrice et le cœur des particules cœur-coquille est nécessaire pour permettre un transfert de contraintes efficace. La composition de la coquille est donc un facteur clé concernant les performances des **CSR**.

3.2 Propriétés mécaniques des thermodurs renforcés par une phase élastomère

L'ajout d'une phase élastomère dans une matrice thermodurcissable a pour objectif de renforcer celle-ci, en termes de résistance à l'impact et à la fissuration. Cependant, l'introduction d'une phase élastomère, du fait du module élastique plus faible de cette

4. Core-Shell Rubber.

dernière, entraîne la diminution du module élastique du composite. Il en va de même pour sa limite élastique. C'est un élément à prendre en considération dans le cadre de cette étude où la ténacité des matériaux n'est pas la seule propriété mécanique à améliorer. Pour améliorer la ténacité, qui est la capacité d'un matériau à résister à la propagation de fissure, il faut augmenter la quantité d'énergie que le matériau peut dissiper lors de la fissuration. L'augmentation de l'énergie de rupture est due à plusieurs mécanismes. Dans leur revue sur les mécanismes de rupture des résines époxydes renforcées, GARG et MAI [66] détaillent les différentes théories existantes pour expliquer les mécanismes de renforcement des époxydes renforcés, qui peuvent présenter une ténacité entre 10 et 30 fois supérieure à celle des époxydes non renforcés. Les mécanismes de renforcement possibles sont représentés FIG. 3.5.



1. formation de bandes de cisaillement au voisinage des particules d'élastomère ;
2. rupture de particules d'élastomère après cavitation ;
3. allongement des particules d'élastomère ;
4. décohésion des particules d'élastomère ;
5. déchirure des particules d'élastomère ;
6. rupture transparticulaire ;
7. décohésion de particules rigides ;
8. particule d'élastomère ayant cavité ;
9. formation de craquelures ;
10. zone plastique en fond de fissure ;
11. bandes de cisaillement diffuses ;
12. interactions bande de cisaillement/craquelures.

FIGURE 3.5 – Mécanismes de renforcement, d'après GARG et MAI [66]

Les principaux phénomènes dissipatifs d'énergie dans les thermodurcissables renforcés par une phase élastomère sont l'apparition de bandes de cisaillement s'amorçant sur les points de concentration de contraintes autour des particules d'élastomères dans la matrice, la cavitation et l'arrachement des particules d'élastomère [47, 48, 66] ainsi que la formation de craquelures. Le phénomène de cavitation est lié au contraste de propriétés mécaniques entre la phase élastomère et la matrice. En sollicitant une matrice contenant une phase élastomère, il se produit une dépression interne dans les particules élastomères, ce qui conduit, au delà d'un certain seuil de sollicitation, à leur destruction. La formation de bandes de cisaillement est le mécanisme de renforcement le plus efficace, car c'est celui qui absorbe le plus d'énergie par unité de volume. Cependant, les paramètres qui peuvent influencer la ténacité dans ce type de matériaux sont multiples. Dans leur revue datant de 2009 sur les époxydes modifiés par des élastomères, BAGHERI et coll. [48] listent les paramètres influençant la ténacité de ces matériaux :

- la ductilité de la matrice ;
- la fraction volumique de renfort [39] ;
- la morphologie, qui elle-même dépend des paramètres suivants :
 - la taille des particules [41] ;
 - la distribution de la taille des particules [41] ;
 - la distance interparticulaire (ID) [47] ;
 - la dispersion des particules.
- la cavitation des particules d'élastomères ;
- l'interface matrice/particules d'élastomère.

Augmenter la ductilité de la matrice augmente la taille de la zone de déformation plastique, ce qui augmente la ténacité. Les propriétés habituelles d'une matrice époxyde renforcée par une phase élastomère, en fonction du taux de renfort (pour les taux usuels, c'est à dire entre 5 % et 20 %), sont représentées sur la figure 3.6 [62] où E est le module élastique, σ_y la limite d'élasticité et G_{Ic} l'énergie de rupture.

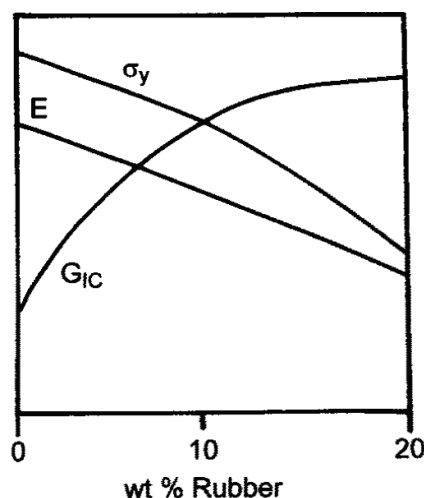


FIGURE 3.6 – Propriétés habituelles d'un époxyde renforcé d'une phase élastomère, en fonction du taux d'élastomère, d'après WILLIAMS et coll. [62]

3.2. Propriétés mécaniques des TD renforcés par une phase élastomère

La taille des particules influence grandement la ténacité des polymères renforcés par une seconde phase élastomère en contrôlant les mécanismes de renforcement qui ont lieu pendant le procédé de propagation de fissure. Il est considéré que des particules d'élastomères, entre 0,3 et 10 μm , sont à l'origine d'une meilleure amélioration de la ténacité que les particules de tailles plus petites ou plus grandes [41, 56]. KIM et coll. [44], en mesurant la ténacité de résines époxydes renforcées de CSR, ont montré qu'il y a une dimension minimale de taille de particule (0,2 μm) en dessous de laquelle seule une faible amélioration de la ténacité est observée car la cavitation se ferait difficilement. Il existe une taille (ou un degré d'agrégation) de particules CSR optimale qui conduit à une ténacité maximale [45, 56, 67]. D'après PEARSON et YEE [41], l'origine de la dépendance de la ténacité à la taille des particules tient au rôle joué par la particule, rôle qui dépend de la taille de la région endommagée en fond de fissure. Les particules de plus grandes dimensions résidant en dehors de la zone endommagée n'agiraient que par pontage entre particules, n'apportant qu'une faible amélioration de la ténacité. Il est généralement admis que le processus de cavitation dissipe relativement peu d'énergie en lui-même [48, 68], cependant, la cavitation d'une particule d'élastomère en fond de fissure diminuerait la composante hydrostatique des contraintes, ce qui favoriserait l'apparition de l'écoulement plastique au cisaillement. Selon cette hypothèse [68], la cavitation des particules d'élastomère se produit en fond de fissure après apparition d'une contrainte hydrostatique critique (cf. FIG. 3.7).

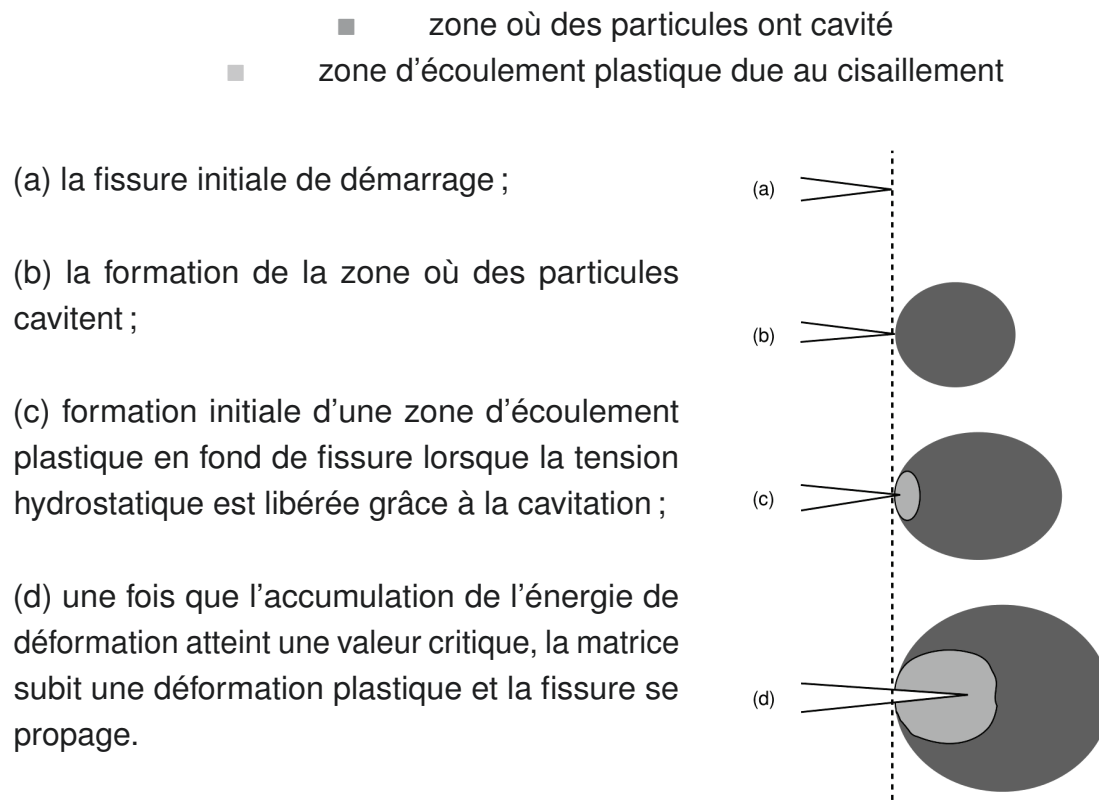


FIGURE 3.7 – Schéma de la séquence des mécanismes de renforcement dans une matrice époxyde modifiée par des CSR, d'après SUE et coll. [68]

L'apparition de la cavitation et la taille de la zone plastifiée dépendrait de la résistance à la cavitation de la phase élastomère. La formation massive mais localisée de bandes de cisaillement dans la matrice se produit alors dans cette zone et contribue à une amélioration de la ténacité. Le rôle exact de la cavitation demeure toutefois sujet à controverse [48, 56], une autre explication de son rôle est que la cavitation permet, indépendamment de la formation de bandes de cisaillement, la croissance de vides dans la matrice.

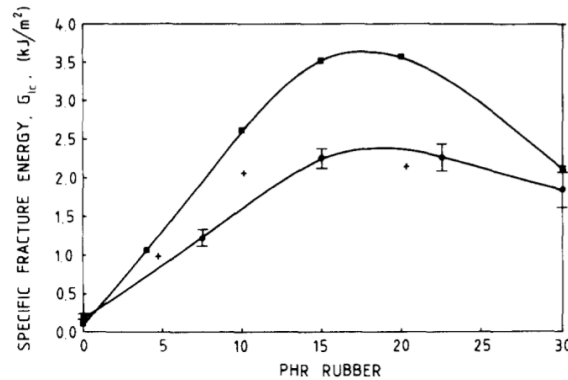
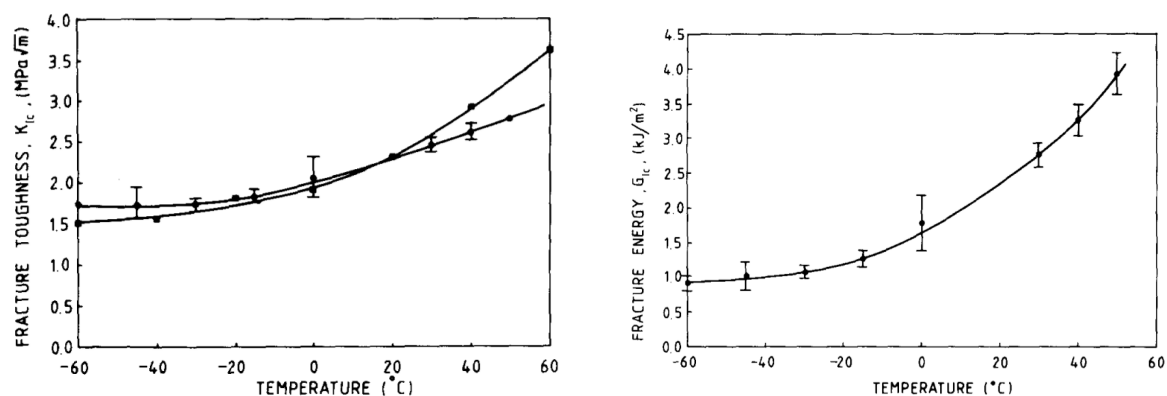


FIGURE 3.8 – Évolution de l'énergie de rupture d'époxyde renforcés par une phase élastomère, en fonction du taux d'élastomère, d'après GARG et MAI [66], où ■ représente les résultats de BASCOM et coll. [35], + représente ceux de YEE et PEARSON [39] et ● ceux de GARG et MAI

La résistance à la cavitation des particules d'élastomère ne jouerait alors pas un rôle majeur dans l'augmentation de la ténacité. GARG et MAI fournissent plus d'information que WILLIAMS et coll. [62] (FIG. 3.6) sur la relation entre l'énergie de rupture G_{Ic} et le taux de renfort. S'ils constatent bien une augmentation de cette dernière pour les taux usuels, au delà de 16 à 17 % de renfort, l'énergie de rupture diminue (cf. FIG. 3.8). Cela serait dû au passage d'un matériau contenant une phase élastomère dispersée à un matériau présentant une morphologie bicontinue lorsque le taux de CTBN augmente [35, 39]. L'énergie de rupture et la ténacité augmentent avec la température (cf. FIG. 3.9) mais l'énergie de rupture diminue lorsque la vitesse de déformation augmente [69] (cf. FIG. 3.10). Cependant, même à vitesse de déformation élevée, l'énergie de rupture d'une matrice époxyde renforcée d'une phase élastomère reste entre 10 et 20 fois supérieure à celle de la matrice seule.

BASCOM et coll. [69] ont étudié les énergies de rupture de matrice époxydes modifiées soit par un élastomère liquide CTBN, soit par un élastomère solide, soit par les deux, pour une plage de vitesses de déformation s'étendant de 10^{-2} à 10^3 s^{-1} . Dans les trois cas, avec l'ajout de phase élastomère, la ténacité a été augmentée par rapport à celle de la matrice époxyde seule. Ils constatent qu'utilisés seuls, le CTBN ou l'élastomère solide ont le même effet sur la ténacité, et que combinés, l'énergie de rupture est presque doublée. Comparativement à ceux à matrice époxyde, les systèmes contenant

3.2. Propriétés mécaniques des TD renforcés par une phase élastomère



(a) Variation de la ténacité en fonction de la température, où ■ représente les résultats KINLOCH et HUNSTON [38] et ● ceux de GARG et MAI (b) Variation de l'énergie de rupture en fonction de la température

FIGURE 3.9 – Variation de la ténacité et de l'énergie de rupture en fonction de la température, d'après GARG et MAI [66]

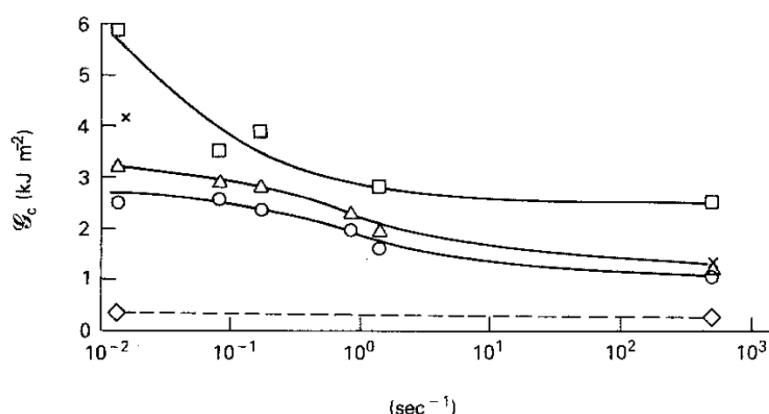


FIGURE 3.10 – Évolution de l'énergie de rupture en fonction de la vitesse de déformation, pour différentes compositions, d'après BASCOM et coll. [69], les différents matériaux testés sont détaillés dans le tableau 3.1

Tableau 3.1 – Formulations des matériaux testés par BASCOM et coll. [69], cf. FIG. 3.10

Formulation	CTBN ¹	CSR ²
◇	∅	∅
○	8,1 % en masse	∅
×	8,1 % en masse	1,0 % en masse
△	∅	8,1 % en masse
□	8,1 % en masse	5,4 % en masse

¹ Élastomère liquide CTBN (HYCAR | 1300 X 13)

² Particules cœur-coquille (HYCAR | 1472)

des élastomères liquides avec une matrice polyester insaturé ou époxyvinylester ont été beaucoup moins étudiés, et de plus, ces systèmes présentent une faible compatibilité.

Par exemple, dans leur article sur la structure et le comportement mécanique des résines vinylesters renforcées par une seconde phase élastomère de type ETBN⁵ et VTBN⁶, DREERMAN et coll. [54] ont montré que la compatibilité initiale de la résine avec l'élastomère est faible.

De plus, leurs tentatives pour améliorer cette compatibilité, par augmentation de la température, par l'utilisation d'ultrasons ou encore par l'ajout de surfactant, ne se sont pas révélées concluantes. La ténacité des résines vinylesters augmente cependant avec le taux d'élastomère, pour des taux relativement faibles de renfort (6-10 % en masse). L'amélioration de la ténacité varie entre 30 et 70 %. Ils constatent cependant que la ténacité dans des conditions d'impact (évaluée par un essai CHARPY) n'est aucunement améliorée par l'addition d'élastomère à la matrice vinylester. PHAM et BURCHILL [52] ont étudié le renforcement de plusieurs résines époxyvinylester avec CTBN, VTBN et HTBN⁷. Ils ont montré que ces élastomères liquides, bien qu'immiscibles avec la résine époxyvinylester testée, entraînent tout de même une amélioration de la ténacité des systèmes considérés. De plus, en modifiant les HTBN de façon à augmenter la longueur des groupes terminaux, dans le but d'augmenter leur miscibilité avec la résine ou d'obtenir une dispersion plus stable de l'élastomère liquide dans la résine, les auteurs ont montré que la ténacité pouvait être doublée ou triplée et que l'énergie de rupture pouvait être décuplée. ULLETT et coll. [53] ont ajouté des élastomères liquides à des prépolymères époxyvinylester et polyester insaturé et ont étudié, par des essais de traction sur éprouvettes CT⁸, la ténacité des matériaux obtenus. Une augmentation significative du facteur d'intensité de contrainte, avec quasiment pas de variation du module élastique et de la température de transition vitreuse, a été constatée. La plus faible compatibilité des élastomères avec les matrices époxyvinylester ou polyester insaturé [57] qu'avec les résines époxydes n'est donc pas forcément un frein à leur utilisation dans le but d'améliorer la ténacité ou la résistance à l'impact de celles-ci.

5. Copolymères butadiène acrylonitrile terminés par un groupement époxy.

6. Copolymères butadiène acrylonitrile terminés par un groupement vinylester.

7. Hydroxyl-terminated butadiene acrylonitrile.

8. Compact Tension.

Chapitre 4

Les argiles lamellaires

Sommaire

4.1 Généralités sur les phyllosilicates	31
4.2 La montmorillonite	33
4.2.1 Morphologie et microstructure	33
4.2.2 Caractéristiques physiques	36
4.2.3 Fonctionnalisation et échange d'ions	36
4.3 Morphologie lamellaire ou fibreuse ?	38
4.4 Sépiolite	41
4.4.1 Morphologie et microstructure	42
4.4.2 Caractéristiques physiques	44
4.4.3 Dispersion de la sépiolite	45
4.4.4 Fonctionnalisation	48

Les argiles (kaolinite, montmorillonites et sépiolites ...) ont de nombreuses applications industrielles [70] : fabrication de céramiques, de papier, de peinture, de plastiques, elles sont également utilisées comme fluides de forage, liants de fonderie, vecteurs de produits chimiques, catalyseurs etc. Les efforts en recherche appliquée dans le domaine des argiles ont conduit, ces dernières années, au développement de nouveaux produits et de nouvelles applications [71].

4.1 Généralités sur les phyllosilicates

Les silicates lamellaires utilisés pour la fabrication de nanocomposites peuvent être des minéraux naturels ou synthétiques. Leurs blocs constitutifs sont des couches de tétraèdres, notées T, dans lesquels un silicium¹ est entouré de 4 oxygènes (FIG 4.1a), et des couches d'octaèdres, notées O, dans lesquels un métal² est entouré de 6 oxygènes ou hydroxyles (FIG 4.1b). Dans une couche T, les tétraèdres partagent 3 sommets (les oxygènes basaux) sur 4 (FIG. 4.2a) avec d'autres tétraèdres, formant ainsi

1. Auquel peut se substituer un aluminium.

2. Tel que l'aluminium, le magnésium, le fer, le lithium etc.

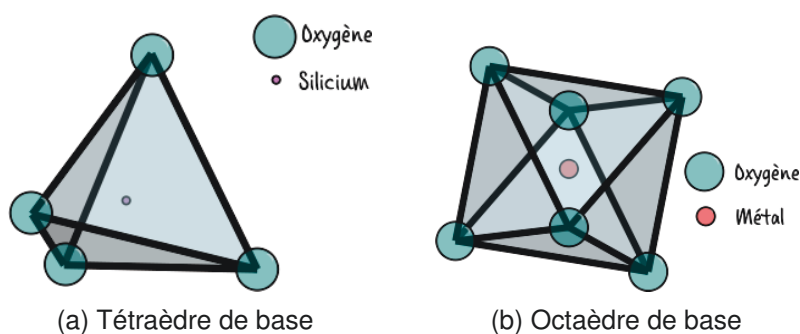


FIGURE 4.1 – Blocs constitutifs des phyllosilicates

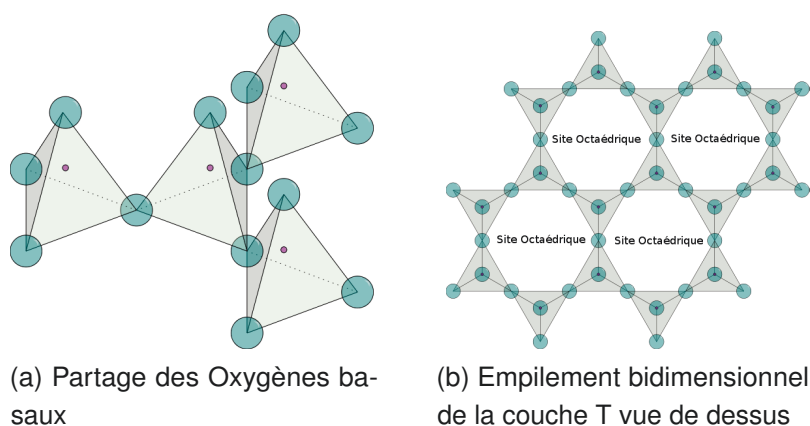


FIGURE 4.2 – Couche tétraédrique

un empilement bidimensionnel (FIG. 4.2b). Le 4^e sommet (oxygène apical) est relié à une couche O. L'union des couches T et O forme un feuillet. Les phyllosilicates³, aussi appelés silicates lamellaires ou silicates en feuillets, sont des minéraux construits par un empilement de couches tétraédriques T et de couches octaédriques O. On classe les phyllosilicates en 3 groupes en fonction du type de feuillet (TAB.4.1).

Groupe TO ou 1:1	Feuillet formé d'une couche T et d'une couche O	Ce groupe compte la kaolinite
Groupe TOT ou 2:1	Feuillet formé de 2 couches T encadrant une couche O	La montmorillonite appartient à ce groupe
Groupe TOT:O ou 2:1:1	Feuillet formé de 3 couches TOT + une couche O isolée	Il s'agit du groupe des chlorites

Tableau 4.1 – Classification des phyllosilicates

Selon le nombre de sites octaédriques (cf. FIG. 4.2b) occupés, deux groupes de phyllosilicates sont distingués : le groupe trioctaédrique (tous les sites octaédriques sont occupés) et le groupe dioctaédrique, dans lequel deux sites octaédriques sur trois sont occupés. Parmi les argiles présentes à l'échelle nanométrique et utilisées

3. Le préfixe phyllo venant du grec et signifiant feuille

pour la fabrication de nanocomposites, notre travail s'est porté en particulier sur la montmorillonite.

4.2 La montmorillonite

La montmorillonite a été découverte en France, à Montmorillon dans la Vienne, en 1847 par DAMOUR et SALVETAT mais ce n'est qu'une cinquantaine d'années plus tard, en 1898, que KNIGHT [72] a identifié la bentonite⁴, dont le principal constituant est la montmorillonite. La montmorillonite est une argile très répandue; il est possible de trouver des argiles de même structure dans le monde entier. C'est une des raisons pour laquelle elle est aussi couramment utilisée dans le domaine des polymères nanocomposites. La formule générale de la structure chimique du groupe des smectites [73] dont fait partie la montmorillonite est $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{H})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Zn})_2(\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_{10}(\text{OH})_2 \text{XH}_2\text{O}$ où X indique le niveau variable d'eau dans le minéral.

4.2.1 Morphologie et microstructure

Un facteur de forme important ($100 < \frac{L}{e} < 1\,000$) n'est pas le seul avantage des montmorillonites. En effet, la montmorillonite est gonflante dans l'eau, c'est à dire qu'elle absorbe de l'eau dans l'espace entre les feuillets, aussi appelé espace interfoliaire (cf. FIG. 4.3), mais aussi dans toutes les porosités accessibles.

En présence d'eau, les cations sont à l'état hydraté, ce qui modifie les forces électriques et entraîne un éloignement des feuillets les uns des autres. Les propriétés de gonflement des montmorillonites sont les plus élevées parmi la famille des phyllosilicates et ce sont ces propriétés de gonflement qui rendent les montmorillonites particulièrement aptes à la réalisation de nanocomposites étant donné que ce gonflement facilite la modification des montmorillonites en matériaux organophiles [74]. La position des cations compensateurs dépend de leur taille et de la charge du feuillet. En général, il se placent dans l'espace interfoliaire, au sein d'une cavité hexagonale (visible sur la FIG. 4.2b) entre les feuillets T. Les montmorillonites présentent la particularité d'avoir différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation (FIG. 4.4).

4.2.1.1 Le feuillet

Le feuillet (FIG. 4.4a) est assimilable à un disque ou une plaquette, de dimensions latérales de l'ordre du micron et d'épaisseur de l'ordre du nanomètre. Les feuillets sont considérés comme souples, et relativement déformables. Ils présentent de plus une anisotropie très importante. Des substitutions peuvent se produire aléatoirement dans les feuillets : certains aluminiums peuvent être remplacés par des ions de charge inférieure (Mg^{2+} par exemple à la place de Al^{3+}), ce qui entraîne un déficit de charge du

4. Son nom vient du premier site où elle a été découverte, près de Fort Benton dans le Wyoming, aux États-Unis

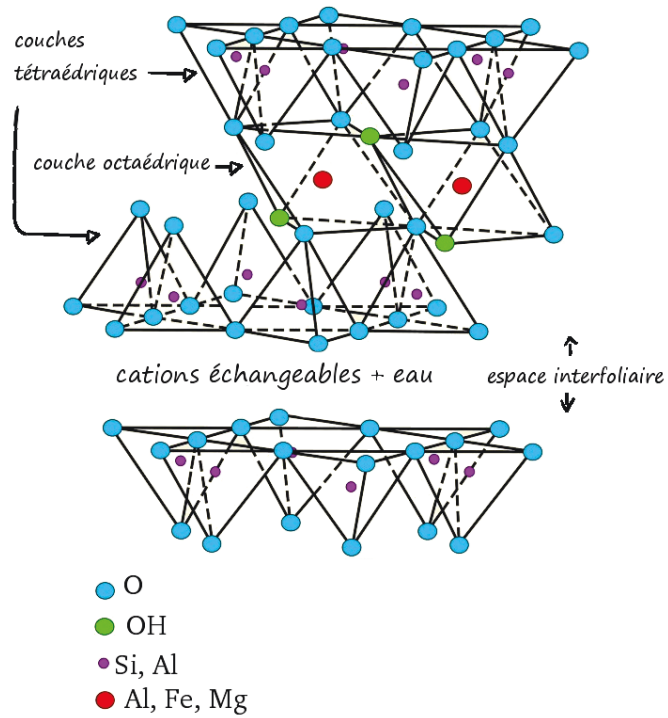


FIGURE 4.3 – Structure de la montmorillonite

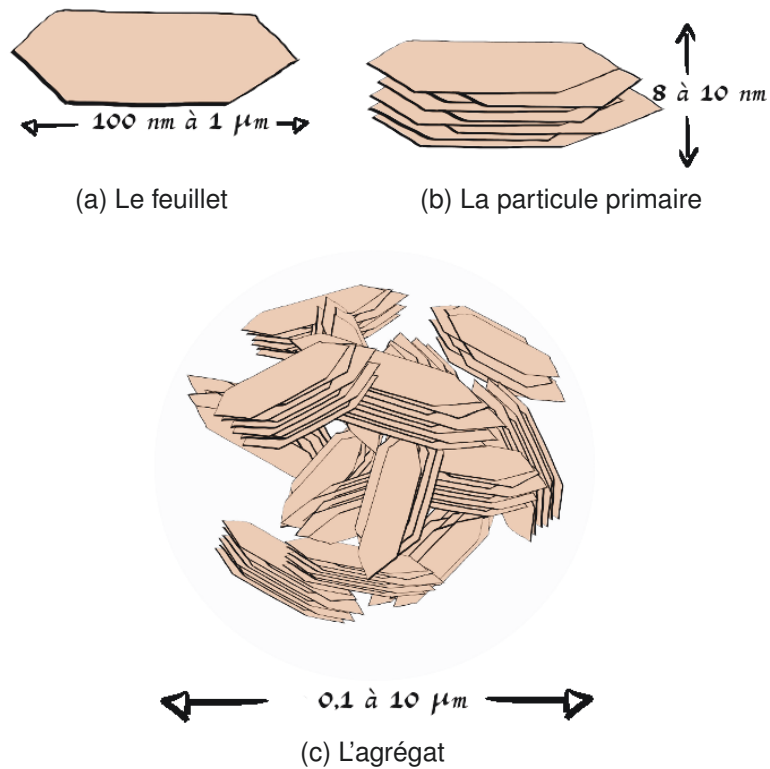


FIGURE 4.4 – Organisation structurale de la montmorillonite

feuillet, rendant nécessaire la présence de cations compensateurs dans la structure, pour obtenir un composé neutre. La charge d'un feuillet peut varier de 0,2 à 0,6

électron par maille. Les cations compensateurs sont en général des ions calcium Ca^{2+} (montmorillonite calcique) ou sodium Na^+ (montmorillonite sodique).

4.2.1.2 La particule primaire

La particule primaire (FIG. 4.4b), aussi appelée tactoïde, est constituée de 5 à 10 feuillets empilés parallèlement à leur plan de base. Son épaisseur est de 8 à 10 nm [74–76], épaisseur sensiblement constante car lorsque la montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire augmente, et le nombre de feuillets dans une particule primaire diminue. La montmorillonite présente des substitutions dioctaédriques. L'empilement des feuillets se fait perpendiculairement à la direction z, mais en présentant un désordre dans le plan (xy). L'empilement est dit turbostratique.

4.2.1.3 L'agrégat

Un agrégat (FIG. 4.4c) est un ensemble de particules primaires sans orientation privilégiée et de taille variant entre 0,1 et 10 microns. Différents niveaux de porosité sont constatés selon les niveaux d'organisation, c'est ce qui explique la capacité au gonflement de la montmorillonite. L'absorption de l'eau se produit au niveau des cations compensateurs, et aussi par capillarité au sein des galeries et des porosités interparticulaires et interagrégats. Les particules de nanoargiles étant naturellement polydisperses, l'utilisation d'un facteur de forme unique, faisant l'hypothèse que les nanoparticules ont des tailles uniformes, est une simplification de la réalité qui ne permet pas forcément d'interpréter correctement des résultats expérimentaux (ainsi que nous le verrons dans la section traitant de la modélisation des propriétés mécaniques des nanocomposites : 5.4). C'est pourquoi la communauté scientifique s'est attachée à déterminer les distributions de tailles de particules des nanocharges utilisées dans l'élaboration de nanocomposites. Ainsi, CADENE et coll. [77] ont étudié la distribution en taille de feuillets individuels de deux montmorillonites, une naturelle et une synthétique, par microscopie à force atomique en mode modulation d'amplitude⁵ et par diffusion dynamique de la lumière. D'après eux, les particules de montmorillonite peuvent raisonnablement, à de faibles concentrations, être approximées par des feuillets de forme ellipsoïdale d'une épaisseur moyenne de 1,3 nm. Pour chaque montmorillonite, ils ont trouvé deux populations présentant une dispersion importante de leur distribution en taille. Les dimensions moyennes des populations sont reproduites dans le tableau 4.2, où L est la longueur et l la largeur des feuillets, ainsi que schématisé FIG. 4.5. Ils n'ont cependant pas réussi à déterminer de façon concluante les proportions de chacune de ces populations, par manque de données statistiques et à cause des limitations des techniques utilisées.

5. Mode « tapping » en anglais

Tableau 4.2 – Dimensions des feuillets individuels d'une montmorillonite naturelle, d'après CADENE et coll. [77]

	population 1	population 2
L(nm)	320–400	65
l (nm)	250	35

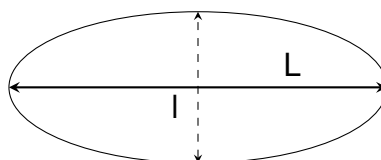


FIGURE 4.5 – Approximation d'un feuillet individuel de montmorillonite

4.2.2 Caractéristiques physiques

Les principales caractéristiques des montmorillonites sont présentées dans le tableau 4.3. La **capacité d'échange cationique (CEC)** correspond au nombre de cations monovalents que l'on peut substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 g d'argile. La **CEC** est exprimée généralement en milliéquivalents pour 100 g (meq/100 g)⁶. La **CEC** des montmorillonites est faible, il y a donc peu d'interactions ioniques maintenant les feuillets de silicates ensemble, c'est pourquoi ce sont les phyllosilicates les plus utilisés dans la fabrication de nanocomposites : les feuillets peuvent être facilement séparés ou délamérés. La surface spécifique des montmorillonites est déterminée en mesurant le volume introduit à saturation, dans une suspension aqueuse de montmorillonite, d'un réactif susceptible de couvrir toute la surface (surfaces interfolaires incluses) de la montmorillonite en interagissant avec celle-ci.

CEC	entre 70 et 120 meq/100 g
Surface spécifique	$\geq 750 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
Module de Young	170 GPa

Tableau 4.3 – Principales caractéristiques physiques des montmorillonites

4.2.3 Fonctionnalisation et échange d'ions

Les montmorillonites sont naturellement hydrophiles, ce qui fait que ces charges n'interagissent que très faiblement avec la plupart des matrices polymères, c'est pourquoi il est nécessaire de les traiter (de les fonctionnaliser) avant de pouvoir les utiliser pour la

6. 1 meq = 96.5 C

fabrication de nanocomposites. Cette fonctionnalisation se fait en général par échange d'ions. En effet, les cations présents dans l'espace interfoliaire n'étant pas fortement liés à la surface des feuillets, il est donc possible de leur substituer d'autres cations, notamment des cations porteurs de chaînes alkyles afin de rendre les montmorillonites organophiles. Le principe de l'échange cationique est le suivant [78] :

- gonflement de la montmorillonite en milieu aqueux ;
- substitution des cations compensateurs par des ions alkylammonium (ou autres cations porteurs de chaînes alkyles) ;
- séchage de la montmorillonite.

Les montmorillonites ainsi organomodifiées présentent en plus une augmentation de leur distance interfoliaire, ce qui facilite la diffusion de polymères ou prépolymères entre les feuillets et donc l'intercalation ou l'exfoliation de ceux-ci. La **diffraction des rayons X (DRX)** [79], qui permet de déterminer l'espace interfoliaire, est la technique la plus courante pour analyser la structure d'un silicate lamellaire organomodifié. En effet, la position du pic de diffraction du plan basal [001] d'empilement des feuillets est directement corrélée à l'espacement entre les feuillets d_{001} . La fonctionnalisation des montmorillonites se traduit, sur un diffractogramme par le déplacement du pic de diffraction du plan basal vers les plus petits angles selon la relation de BRAGG (cf. EQ. (4.1)), où λ est la longueur d'onde du rayonnement X, θ l'angle de diffraction et d la distance entre les feuillets.

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.1)$$

Il est aussi possible que les cations alkylammonium fournissent des groupements fonctionnels pouvant réagir avec la matrice polymère ou initier la polymérisation de monomères [80]. Dans le but de fabriquer des nanocomposites, les ions alkylammoniums sont les plus couramment utilisés pour la fonctionnalisation des montmorillonites, car ils sont facilement échangeables avec les cations compensateurs. Suivant sa longueur, la chaîne alkyle va adopter différentes conformations, ce qui a une influence sur l'intercalation du polymère entre les feuillets de silicates. L'organisation des ions organomodifiants dans l'espace interfoliaire est décrit dans de nombreux articles et revues ([4,5,10] par exemple) sur les nanocomposites à base de silicates lamellaires. La densité de cations à la surface des feuillets (liée à la CEC de l'argile) influe aussi sur la conformation de l'ion organomodifiant entre les feuillets. LAGALY [80] a résumé les différents arrangements possibles (cf. FIG. 4.6).

L'ion organomodifiant peut se placer parallèlement au feuillet, en monocouche (FIG. 4.6a) ou en bicouche (FIG. 4.6b), en pseudo-tricouche (FIG. 4.6c) ou il peut adopter une structure de type paraffine (FIG. 4.6d). Plus la longueur de la chaîne alkyle est importante, plus l'espace interfoliaire est augmenté. VAIA et coll. [81] ont étudié les conformations de différentes chaînes intercalées entre les feuillets de silicates et ont proposé, à partir de résultats obtenus par infrarouge à transformée de FOURIER, des structures intercalées ayant des degrés d'organisation variable dans la structure (cf. FIG. 4.7).

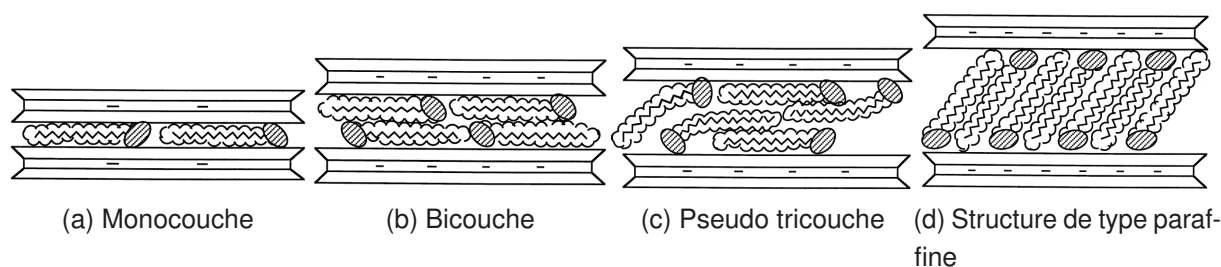


FIGURE 4.6 – Conformation de l'ion organomodifiant en fonction de la CEC et de la longueur de la chaîne alkyle, d'après LAGALLY [80]

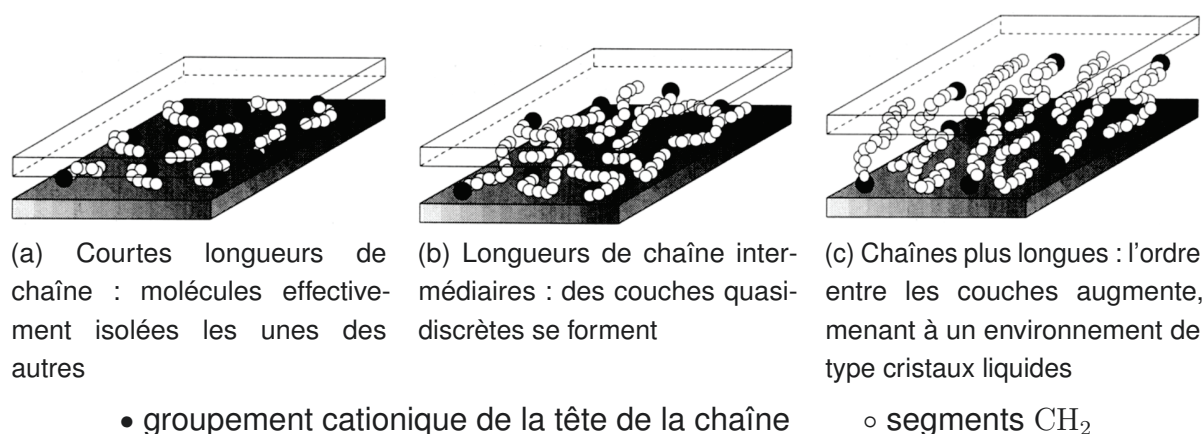


FIGURE 4.7 – Conformation de l'ion organomodifiant en fonction de la CEC et de la longueur de la chaîne alkyle, d'après VAIA et coll. [81]

Ces auteurs ont montré que lorsque la longueur des chaînes intercalées diminue, ou que la température augmente, les chaînes intercalées adoptent une structure plus désordonnée (s'apparentant à celle d'un fluide).

4.3 Morphologie lamellaire ou fibreuse ?

Parmi l'abondante littérature consacrée aux nanocomposites polymère/argile, une majeure partie s'est concentrée sur les silicates lamellaires et notamment sur la montmorillonite. Cependant, l'exfoliation des feuillets, et la préparation subséquente de nanocomposites homogènes est sérieusement limitée par la forte propension qu'ont les feuillets à s'agglomérer, du fait de leur surface de contact très importante [82].

En traçant, pour des particules cylindriques (cf. FIG. 4.9) ayant un volume donné, le rapport aire sur volume en fonction du facteur de forme (cf. FIG. 4.8), FISCHER [82] montre que les nanofibres sont plus faciles à disperser que les feuillets, du fait de leur surface de contact relativement faible, comparativement à celle des nanofeuillets, à facteur de forme identique. De plus, le renforcement potentiel amené par des fibres est, pour un composite unidirectionnel, théoriquement plus important que celui que pourraient amener des feuillets [83].

4.3. Morphologie lamellaire ou fibreuse ?

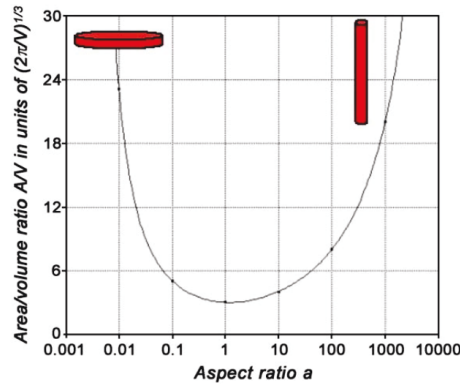


FIGURE 4.8 – Rapport aire sur volume ($\frac{A}{V}$) en fonction du facteur de forme a ($a = \frac{L}{d}$) pour des particules cylindriques (cf. FIG. 4.9), d'après FISCHER [82]

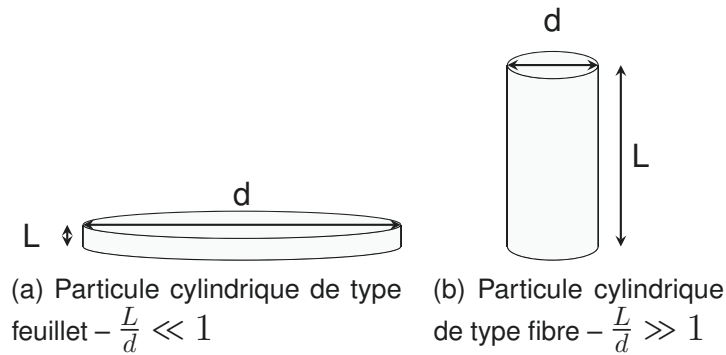
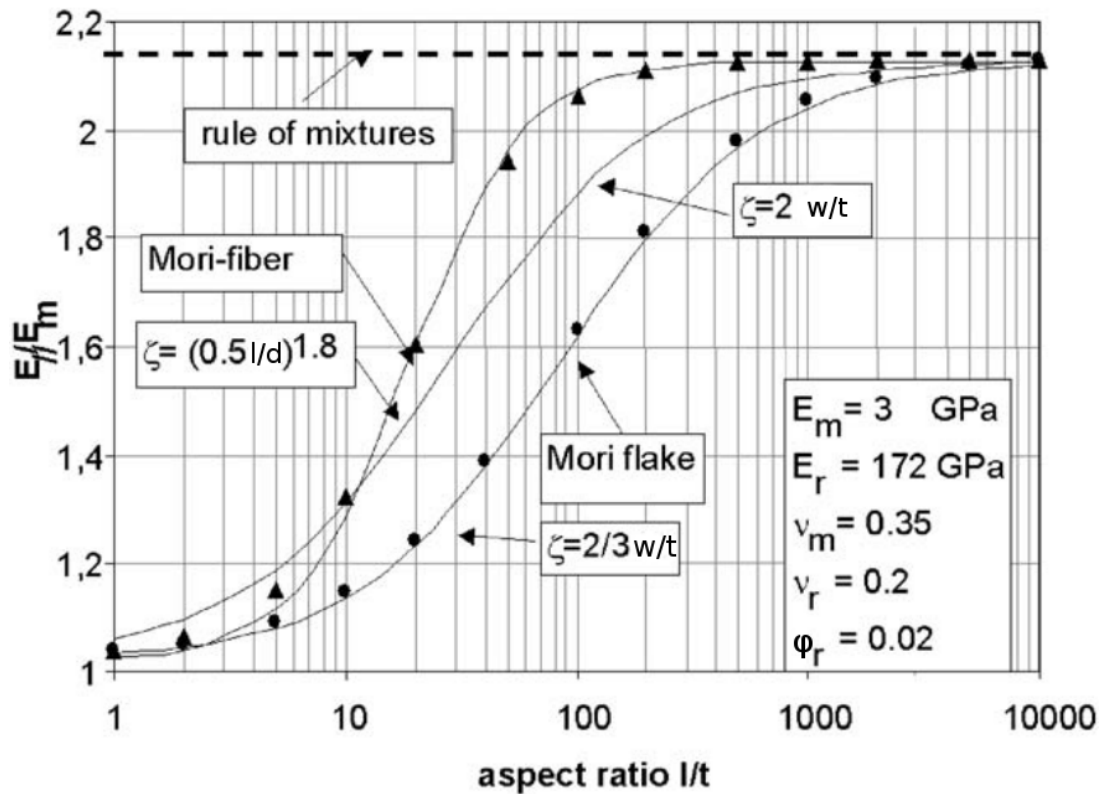


FIGURE 4.9 – Particules cylindriques de type feuillet et fibre

En effet, à l'aide des modèles de MORI-TANAKA et de HALPIN-TSAI (ces modèles seront présentés dans la section 5.5), VAN ES [83] a montré, en modélisant le module de YOUNG d'un composite unidirectionnel renforcés de fibres ou de feuillets, que, pour une fraction volumique et un facteur de forme identiques, les fibres renforcent plus efficacement que les feuillets (cf. FIG. 4.10). Sur cette figure, les ● représentent les estimations obtenues à partir du modèle de MORI-TANAKA pour les feuillets, les ▲ représentent les estimations obtenues à partir du modèle de MORI-TANAKA pour les fibres, et les courbes en traits pleins représentent les estimations obtenues à partir du modèle de HALPIN-TSAI pour différentes valeurs du paramètre ζ ($\zeta = (\frac{0.5L}{d})^{1.8}$ pour les fibres, $\zeta = \frac{2}{3} \frac{w}{t}$ pour les feuillets), qui est le paramètre de forme des particules de renfort, dépendant de leur facteur de forme et de leur orientation. VAN ES précise que pour que le modèle de HALPIN-TSAI coïncide avec le modèle de MORI-TANAKA, toujours dans le cas d'un composite unidirectionnel, il convient d'utiliser $\zeta = \frac{2}{3} \frac{w}{t}$ pour les feuillets, car l'utilisation de $\zeta = 2 \frac{w}{t}$, valeur généralement trouvée dans la bibliographie [86, 87], revient à surestimer le module élastique longitudinal, et donne un module élastique modélisé compris entre le modèle de MORI-TANAKA pour les feuillets et le modèle de MORI-TANAKA pour les fibres (cf. FIG. 4.10). Pour les fibres, dans le cas d'un composite unidirectionnel, les modèles de MORI-TANAKA et de HALPIN-TSAI coïncident lorsque $\zeta = (\frac{0.5L}{d})^{1.8}$ est utilisé. La limite haute donnée par la loi des mélanges (cf. la section 5.5)



... loi des mélanges (borne de VOIGT)
 • Modèle de MORI-TANAKA pour les feuillets
 ▲ Modèle de MORI-TANAKA pour les fibres
 $\zeta = \left(\frac{0.5l}{t}\right)^{1.8}$ Modèle de HALPIN-TSAI pour les fibres
 (où l est la longueur des fibres, et d leur diamètre)
 $\zeta = \frac{2l}{3t}$ Modèle de HALPIN-TSAI les feuillets (où w est
 le diamètre des feuillets, et t leur épaisseur)

E_i module élastique de la
 phase i
 ν_i Coefficient de POISSON
 de la phase i
 ϕ Fraction volumique
 Indice i : m matrice
 r renfort

FIGURE 4.10 – Rapport du module de YOUNG longitudinal estimé en utilisant les modèles de MORI-TANAKA [84] et de HALPIN-TSAI [85] sur le module de YOUNG de la matrice pour un composite unidirectionnel renforcés de fibres ou de feuillets, d'après VAN ES [83]

est atteinte théoriquement pour les fibres avec un facteur de forme d'environ 100 et, pour les feuillets, avec un facteur de forme d'environ 1 000. Cependant, la comparaison de l'efficacité de fibres ou de feuillets aléatoirement orientés n'est pas effectuée dans ce travail de VAN ES.

Néanmoins, LIU et BRINSON [88] ont effectué une comparaison de l'efficacité du renforcement induit par différents types de particules (de type nanofibres et nanofeuillets) alignées, ou orientées aléatoirement dans une même matrice polymère (cf. FIG. 4.11) en utilisant le modèle de MORI-TANAKA [84] pour estimer le module élastique des différents nanocomposites envisagés.

Leurs conclusions complètent celles de VAN ES [83]. En résumé, leurs simulations montrent que du point de vue micro-mécanique, à facteur de forme identique, dans

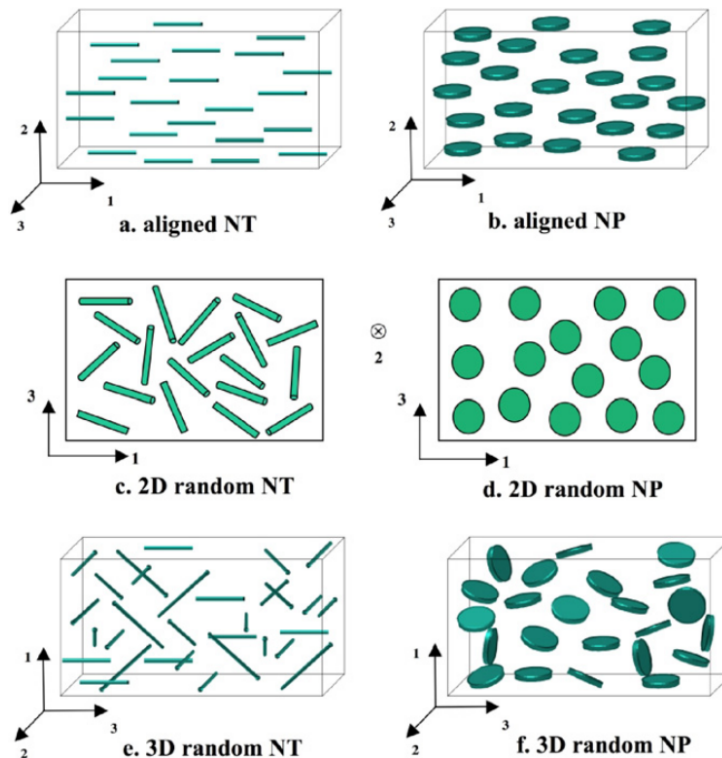


FIGURE 4.11 – Schématisation des nanofibres (NT) et nanofeuillets (NP) avec différentes orientations : alignés, aléatoirement dispersés dans le plan, et aléatoirement dispersés dans l'espace, d'après LIU et BRINSON [88]

le cas de renforts alignés, les nanofibres sont plus efficaces que les nanofeuillets pour augmenter le module élastique longitudinal. Dans le cas de renforts orientés aléatoirement, toujours à facteur de forme identique, la capacité des nanoplaquettes à fournir un renforcement dans le plan est inférieure à celle des nanofibres lorsque le facteur de forme des particules, noté a dans leur publication, est relativement faible ($a=10$ et $a=100$ sur la FIG. 4.12) et est supérieure à celle des nanofibres lorsque le facteur de forme des particules est suffisamment élevé ($a=1\,000$ sur la FIG. 4.12).

Dans le cadre de cette étude, il est donc intéressant de ne pas se limiter à un seul type de nanoargile. Aussi, en plus des argiles lamellaires de type montmorillonite, un autre type d'argile, se présentant elle sous forme d'aiguilles, la sépiolite, a été étudié.

4.4 Sépiolite

La sépiolite est un minéral d'origine sédimentaire, du groupe des argiles, présentant une morphologie aciculaire. Son nom lui vient du grec ancien $\sigma\eta\pi\iota\lambda\alpha$ (sepia, seiche) et $\lambda\iota\theta\omicron\varsigma$ (lithos, pierre), désignant l'os de seiche, du fait de sa ressemblance visuelle avec cette matière poreuse. La sépiolite est un silicate de magnésium hydraté, de formule $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$ faisant partie du groupe des phyllosilicates. Elle se trouve souvent associée à d'autres minéraux tels que des carbonates, du quartz, des feldspaths et des phosphates. Les gisements de sépiolite utilisables pour des applications industrielles

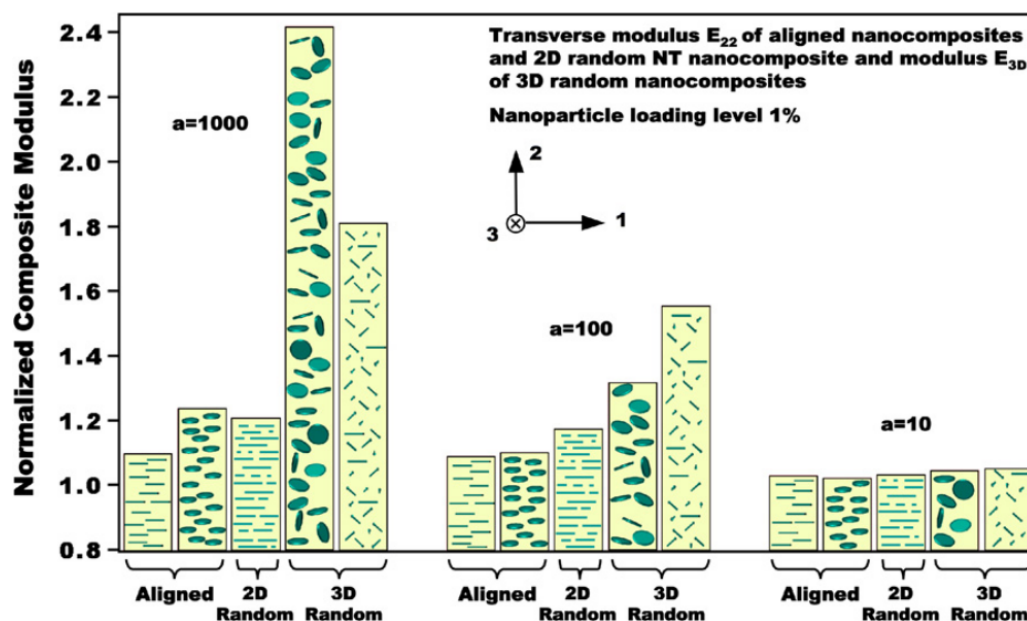


FIGURE 4.12 – Comparaison du module élastique normalisé transverse pour les nanofibres et les nanofeuillets alignés, orientés aléatoirement dans le plan, et orienté aléatoirement dans l'espace, d'après LIU et BRINSON [88]

sont plutôt rares. Les plus importants dépôts de sépiolite se trouvent en Espagne, mais on en trouve aussi à Madagascar, en Turquie, aux États-Unis, en Tanzanie, en Corée et en France⁷ [89]. La sépiolite est utilisée pour les litières pour chats et animaux de compagnie, pour le traitement des déchets, comme agent déshydratant, comme absorbeur dans le cas de déversements industriels, comme agent décolorant, pour les huiles brutes ou les vins par exemple, comme boue de forage etc. [90] Récemment, la sépiolite a commencé à être utilisée pour la fabrication de nanocomposites à matrice organique [91], tant pour des polymères thermoplastiques (polyamide-6, polypropylène, polyéthylène, polyéthylène téréphtalate . . .) que pour des polymères thermodurcissables (surtout avec des matrices époxydes et des polyuréthanes).

4.4.1 Morphologie et microstructure

La structure cristalline de la sépiolite (cf. FIG. 4.13) diffère de celle des autres phyllosilicates par l'absence d'une couche continue d'octaèdres. Elle est formée de blocs composés de deux couches de tétraèdres de silices et d'une couche centrale d'octaèdres contenant un atome de magnésium, couches continues dans une seule direction (l'axe c sur la figure 4.13). Ces blocs sont reliés entre eux le long de leurs bords longitudinaux par des liaisons Si-O-Si, ce qui crée des canaux intercrystallins de direction longitudinale, canaux qui contiennent des cations interchangeable Ca et Mg et de l'eau zéolitique. En raison de la liaison covalente entre les différents blocs, la sépiolite est une argile non gonflante. Du fait de la discontinuité des couches externes de silicates, des groupes silanols (SiOH) sont situés sur les bords du minéral. Les microaiguilles

7. La « Terre de Sommières » a été exploitée des années 30 à 1981

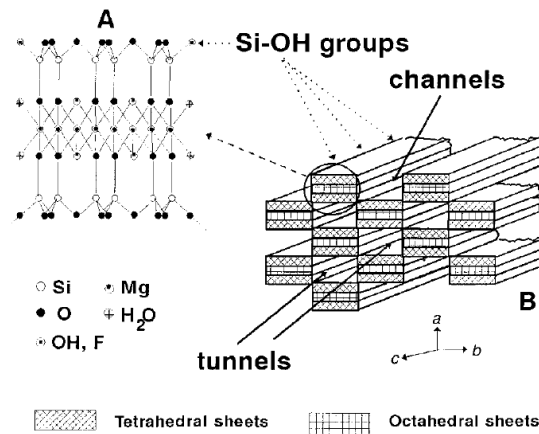


FIGURE 4.13 – Structure de la sépiolite, d'après RUIZ-HITZKY [92]

de sépiolites s'assemblent en faisceaux d'aiguilles qui peuvent eux-mêmes former des structures agglomérées (cf. FIG. 4.14). CAN et coll. [93], en étudiant par microscopie à force atomique⁸ de la sépiolite naturelle dispersée dans de l'eau, ont observé des paquets d'aiguilles agglomérées, contenant environ 50-60 aiguilles, paquets dont la longueur est de quelques microns et dont l'épaisseur est de 200 nm environ, ce qui est similaire aux observations faites par microscopie électronique en balayage par TARTAGLIONE et coll. [94]. BENLI et coll. [95] ont quant à eux observé par AFM des paquets d'aiguilles de sépiolite naturelle d'environ 28 μm de longueur et d'environ 4 μm de largeur. Des procédés industriels, tels que la micronisation et la modification chimique, procédés mis au point par TOLSA, conduisent à une « désagglomération » des microaiguilles, favorisant ainsi les interactions entre les particules de sépiolite et des chaînes de polymère. Deux procédés industriels différents peuvent être utilisés pour obtenir une sépiolite micronisée : une procédure par voie sèche ou une procédure par voie humide (cf. FIG. 4.15). La Pangel S9, commercialisée par TOLSA, résulte de la procédure par voie humide, qui tend à séparer les faisceaux de microfibres [96].

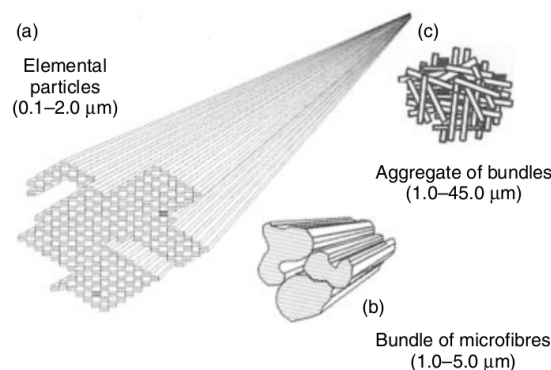


FIGURE 4.14 – Niveaux d'organisation de la sépiolite, d'après BOKOBZA et coll. [96] et TOLSA

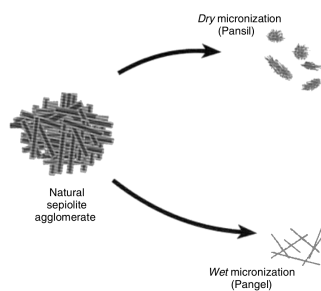


FIGURE 4.15 – Les procédés industriels utilisés pour la micronisation sépiolite, d'après BOKOBZA et coll. [96] et TOLSA

4.4.2 Caractéristiques physiques

Les dimensions d'une aiguille individuelle de sépiolite [97] varient entre 0,2 et 3 μm en longueur, entre 10 et 30 nm de largeur, et entre 5 et 10 nm d'épaisseur. La longueur moyenne [98] d'une aiguille de sépiolite est 0,65 μm (cf. FIG. 4.16a), sa largeur moyenne est de 24 nm (cf. FIG. 4.16b) et le facteur de forme moyen de 27, cependant, il peut varier entre 10 et 130. De plus, la sépiolite a une surface spécifique d'environ 300 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ [90]

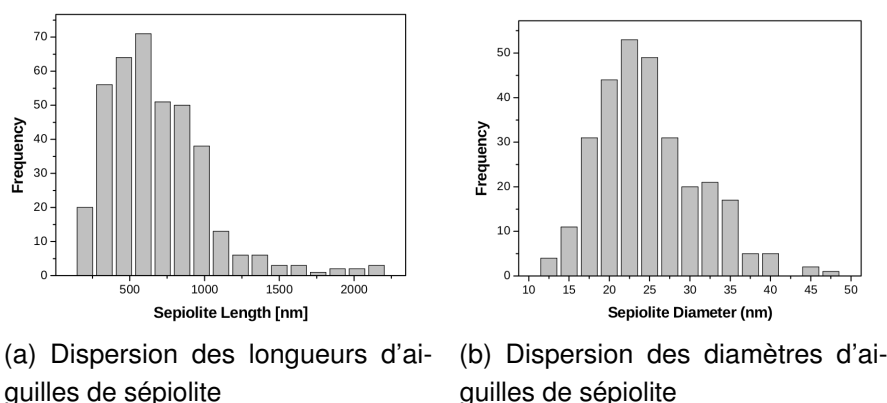


FIGURE 4.16 – Distribution des dimensions d'aiguilles de sépiolite, d'après BILOTTI [98]

et une énergie de surface de 240 $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ [99]. Initialement, la sépiolite se trouve sous forme d'amas de quelques dizaines voire centaines d'unités [93, 100] (cf. FIG. 4.17).



FIGURE 4.17 – Image par microscopie électronique en transmission de sépiolite non traitée, d'après GARCÍA-LÓPEZ et coll. [100]

4.4.3 Dispersion de la sépiolite

CAN et coll. [93] ont étudié par AFM et par un suivi de la viscosité, la dispersion de 3 % en masse de sépiolite dans de l'eau en fonction du temps de mélange (cf. FIG. 4.18). Les suspensions de sépiolite ayant un comportement thixotrope⁹, les mesures de viscosité rassemblées dans la figure 4.18 sont effectuées à une vitesse de 5 rpm¹⁰ pendant 20 s. Le temps ainsi que la vitesse de mélange des suspensions ont un impact

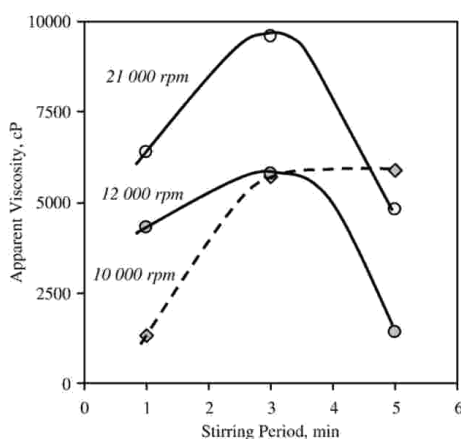


FIGURE 4.18 – Viscosité de suspension de sépiolite en fonction du temps de mélange et pour différentes vitesses d'agitation, d'après CAN et coll. [93]

important sur la viscosité. Pour des vitesses de mélange de 12 000 et 21 000 rpm, la viscosité augmente jusqu'à 3 minutes de temps de mélange puis diminue, tandis que pour une vitesse de mélange de 10 000 rpm, la viscosité augmente jusqu'à 3 minutes de temps de mélange, puis reste à peu près constante jusqu'à 5 minutes de temps de mélange. Les suspensions présentant les viscosités les plus élevées étant celles mélangées à 21 000 rpm, les auteurs décident d'observer uniquement ces suspensions. À partir d'observations par AFM de ces suspensions, ils constatent que pour un temps de mélange d'une minute à 21 000 rpm, les aiguilles sont encore agglomérées en paquets de plusieurs dizaines d'aiguilles (FIG. 4.19a) tandis qu'après trois minutes de mélange à 21 000 rpm, ce qui correspond à la viscosité maximale de la suspension, les faisceaux d'aiguilles ne contiennent que 5 à 10 aiguilles (FIG. 4.19b). Les auteurs s'attendaient à ce que, pour des temps de mélange supérieurs à 3 minutes, la dispersion des aiguilles soit encore meilleure. Les observations à l'AFM des suspensions mélangées à 21 000 rpm pendant 5 minutes montrent que les aiguilles de sépiolite se cassent en toutes petites parties (cf. FIG. 4.20). Il est regrettable qu'il n'y ait pas d'observations à l'AFM des suspensions mélangées aux vitesses de 12 000 et 10 000 rpm. Il est possible qu'à 12 000 rpm, étant donné que l'évolution de la viscosité est la même qu'à 21 000 rpm, les faisceaux d'aiguilles de sépiolite commencent par se désagglomérer avant que les aiguilles ne soient cassées par le cisaillement, à l'instar de ce qui se produit pour les suspensions mélangées à 21 000. Par contre, on peut supposer que

9. La viscosité, à vitesse de cisaillement constante, diminue en fonction du temps

10. Rotations par minute.

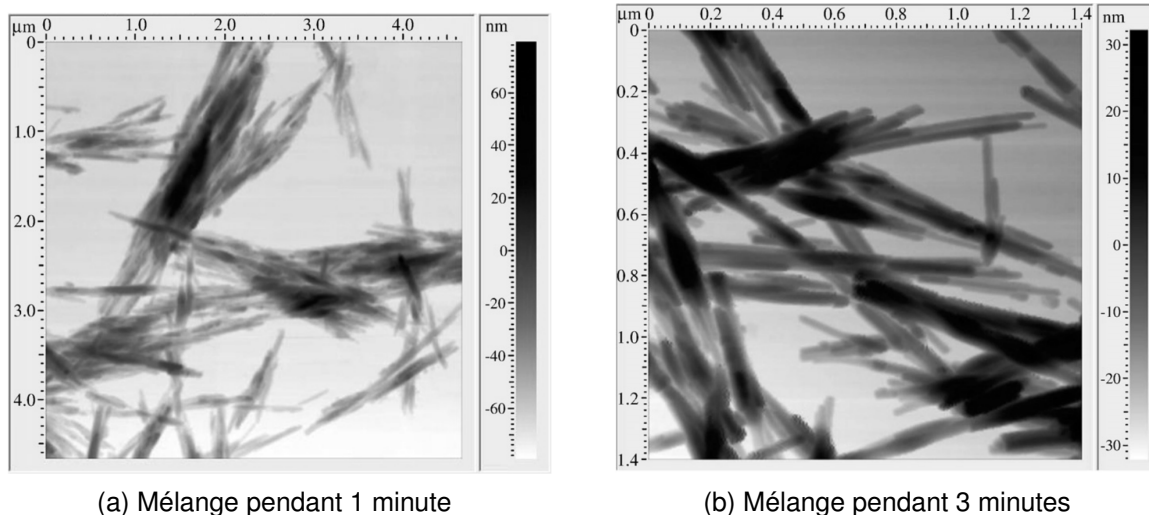


FIGURE 4.19 – Images AFM d’aiguilles de sépiolite dispersées à 21 000 tours par minute pendant 1 et 3 minutes, d’après CAN et coll. [93]

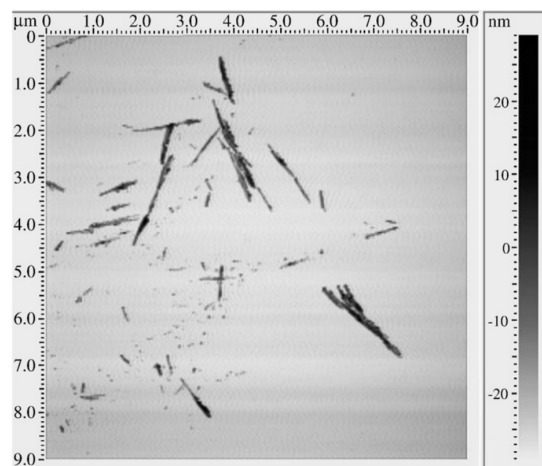


FIGURE 4.20 – Image AFM d’aiguilles de sépiolite dispersées à 21 000 tours par minute pendant 5 minutes, d’après CAN et coll. [93]

pour un temps de mélange de 10 000 rpm, les aiguilles de sépiolite se désagglomèrent dans une certaine mesure, probablement moins efficacement qu’à des vitesses de mélange supérieures, mais que les aiguilles ne se cassent pas, en tout cas pas pour des temps de mélange jusqu’à 5 minutes. Il aurait été intéressant que les informations de cette publication permettent d’évaluer la pertinence de ces hypothèses. Dans le cas d’une utilisation de la sépiolite pour améliorer la rigidité d’une matrice organique, la qualité de la dispersion et le facteur de forme des nanoparticules de sépiolite, comme avec la montmorillonite, sont des paramètres primordiaux. Il n’est pas souhaitable de parvenir à la rupture des aiguilles de sépiolite lors de leur dispersion. Des vitesses de mélange moins importantes et des temps de mélange plus élevés semblent plus adaptés. Ainsi, BOKOBZA et coll. [96], pour préparer des nanocomposites à matrice poly(hydroxyéthyle acrylate) ¹¹ renforcée de sépiolite Pangel S9, ont commencé par

11. PHEA.

4.4. Sépiolite

préparer une suspension de monomère 2-hydroxyethylacrylate contenant 1 part de sépiolite pour 10 parts de monomère en mélangeant les deux à 300 rpm pendant 12 h. Les suspensions contenant la quantité voulue de sépiolite sont ensuite préparées à partir de cette première suspension, en ajoutant la quantité de monomère nécessaire, puis en mélangeant le tout de nouveau à 300 rpm pendant 12 h. L'observation au microscope électronique en transmission de la sépiolite Pangel S9 (cf. FIG 4.21a) permet de constater que celle-ci ne forme pas d'agglomérats serrés. Les composites obtenus (cf. FIG 4.21b) présentent une bonne dispersion de la sépiolite.

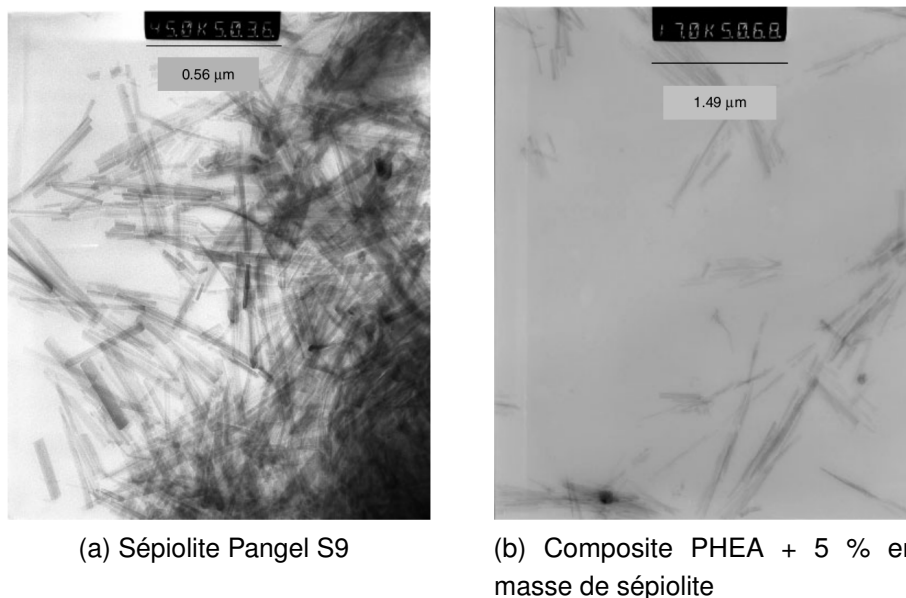


FIGURE 4.21 – Micrographies par microscope électronique en transmission de la sépiolite Pangel S9 et d'un composite à matrice PHEA contenant 5% de sépiolite, d'après BOKOBZA et coll. [96]

NOHALES et coll. [101, 102] ont quant à eux préparé des composites à matrice époxyde DGEBA à laquelle est ajoutée de la sépiolite non modifiée Pangel S9 ou de la sépiolite organomodifiée, Pangel B5 ou Pangel B40, de Tolsa, en mélangeant la sépiolite dans le prépolymère époxyde à 7 100 rpm pendant 25 minutes pour les sépiolites Pangel S9 et B5 [102] et à vitesse de cisaillement élevée (mais non précisée), à 75 °C pendant une heure pour la sépiolite B40 [101]. L'observation, au microscope électronique à balayage et microscope électronique en transmission, de leurs composites leur permet de constater que les agglomérats de sépiolite ne sont pas complètement séparés, et que de petits amas d'aiguilles subsistent, pour les trois différentes sépiolites testées. Comme la montmorillonite, qui est naturellement hydrophile et qui est rendue organophile par échange d'ions, pour la fabrication de composites à matrice polymère, la sépiolite est naturellement hydrophile et peut être traitée afin d'être rendue organophile en surface.

4.4.4 Fonctionnalisation

RUIZ-HITZKY [92] a mis en évidence la possibilité d'induire, dans les tunnels structuraux de la sépiolite des adsorptions d'atomes, ou de molécules neutres, d'espèces chargées ainsi que de polymères. Cependant, les voies les plus classiques pour fonctionnaliser les sépiolites, de manière à améliorer leur dispersion dans les polymères, sont le greffage de molécules pouvant agir comme agent de couplage, notamment de silanes sur les groupements silanols. Ce type de fonctionnalisation ne provoque pas de changements dans la structure de la sépiolite car les modifications se font en surface des aiguilles [94].

Chapitre 5

Les composites argile organomodifiée/matrice thermodurcissable

Sommaire

5.1	Morphologie	50
5.2	Caractérisation morphologique	52
5.2.1	Diffraction des rayons X	52
5.2.2	Microscopie électronique en transmission	54
5.3	Procédés de fabrication	55
5.3.1	Généralités	55
5.3.2	Polymérisation intercalative <i>in situ</i>	55
5.4	Propriétés des nanocomposites	61
5.4.1	Propriétés mécaniques des nanocomposites	62
5.5	Modélisation du comportement mécanique des composites	75
5.5.1	Généralités sur les modèles d'homogénéisation	76
5.5.2	Modèle de MORI-TANAKA	80
5.5.3	Modèle de HALPIN-TSAI	80
5.5.4	Modèles modifiés	82

Les nanocomposites à base de silicates lamellaires sont caractérisés par des particules dont une seule des dimensions est de l'ordre du nanomètre, et se présentant sous forme de feuillets de quelques nanomètres d'épaisseur sur plusieurs centaines voire milliers de nanomètres de long, ce qui leur confère un coefficient de surface très élevé (de 100 à 1 000 m².g⁻¹) et un très grand facteur de forme ($\frac{L}{e} > 100$). Ces caractéristiques ont une influence déterminante sur leurs propriétés puisque les interactions interfaciales prennent alors le pas sur la constitution chimique pour régir les caractéristiques physiques du matériau et ce dès quelques pour cent de charges seulement. En raison de la taille nanométrique des particules, ces nanocomposites présentent des propriétés mécaniques, thermiques, optiques et physico-chimiques nettement améliorées

par rapport au polymère seul ou à des microcomposites, ainsi que l'ont montré Kojima et coll. dans leurs travaux précurseurs sur les composites argiles-polyamide 6 [2]. Ces améliorations peuvent concerner, de façon non exclusive, une meilleure tenue à la chaleur, une diminution de la perméabilité au gaz et de l'inflammabilité, une meilleure résistance mécanique ou encore une amélioration des modules mécaniques. Parmi les composites nanoparticules/polymère, les systèmes à base de silicates lamellaires sont les plus largement étudiés, probablement parce que la matière première est disponible facilement et que leur chimie d'intercalation est étudiée depuis de nombreuses années. Les principaux enjeux concernant l'élaboration des nanocomposites à base de silicates lamellaires concernent la dispersion des feuillets et leur intercalation et/ou exfoliation dans la matrice ainsi que la maîtrise des interactions nanoparticules/polymère. Les différentes techniques permettant d'obtenir ces nanocomposites ainsi que les propriétés attendues sont détaillées dans ce chapitre. Nous avons vu dans la section 4.3 que les renforts de type nanofibres peuvent s'avérer intéressants pour le renforcement de matrices polymères. Aussi la préparation, la morphologie et les propriétés attendues des nanocomposites à base de silicates présentant une morphologie aciculaire, de type sépiolite, sont détaillés à la suite des informations concernant les silicates lamellaires lorsque cela est nécessaire.

5.1 Morphologie

Selon la méthode d'élaboration utilisée, la nature des nanoparticules (argile lamellaire organomodifiée ou non) ou le type de matrice polymère, trois sortes de structures différentes peuvent être obtenues :

- a) Le premier type correspond à la structure d'un polymère chargé conventionnel, dans lequel l'argile n'est dispersée au mieux que sous forme de particules primaires ou encore d'agglomérats, et le polymère ne s'intercale pas entre les feuillets d'argile (FIG. 5.1c).
- b) La structure dite intercalée est la première structure de type nanocomposites. Dans ce cas, les feuillets de silicates sont dispersés sous forme d'empilement de plaquettes plus ou moins interconnectées et appelés tactoïdes. Les chaînes de polymère s'intercalent entre les feuillets, ce qui cause une augmentation de l'espace interfoliaire tout en conservant un empilement régulièrement ordonné des silicates (FIG. 5.1d).
- c) Lorsque les feuillets d'argile sont complètement et uniformément dispersés dans la matrice polymère, la structure est dite exfoliée, ou délaminée. Il n'y a plus ni empilement régulier ni ordre à l'échelle locale. La distance moyenne entre les feuillets dépend de la quantité d'argile (FIG. 5.1e). C'est cette morphologie qui est, à priori, la plus intéressante pour l'élaboration de nanocomposites car elle permet une interaction maximale entre les feuillets et la matrice polymère grâce à la très grande quantité d'interface.

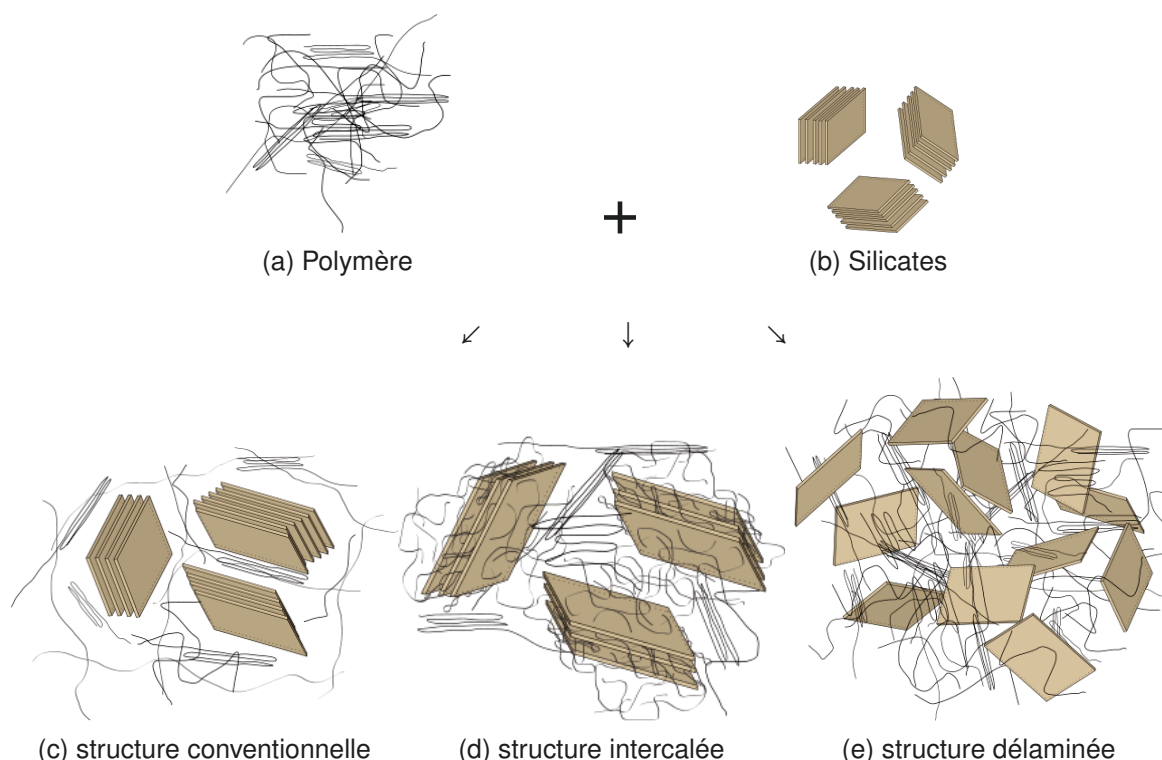


FIGURE 5.1 – Structures possibles pour les nanocomposites Polymère/silicates lamellaires

Ces trois morphologies sont théoriques et dans la pratique il est courant d'obtenir des nanocomposites présentant des morphologies partiellement intercalées et partiellement exfoliées (cf. FIG. 5.2d). D'après LUO et DANIEL [103], c'est la morphologie la plus courante : des feuillets exfoliés et des agrégats de feuillets intercalés sont dispersés aléatoirement dans la matrice.

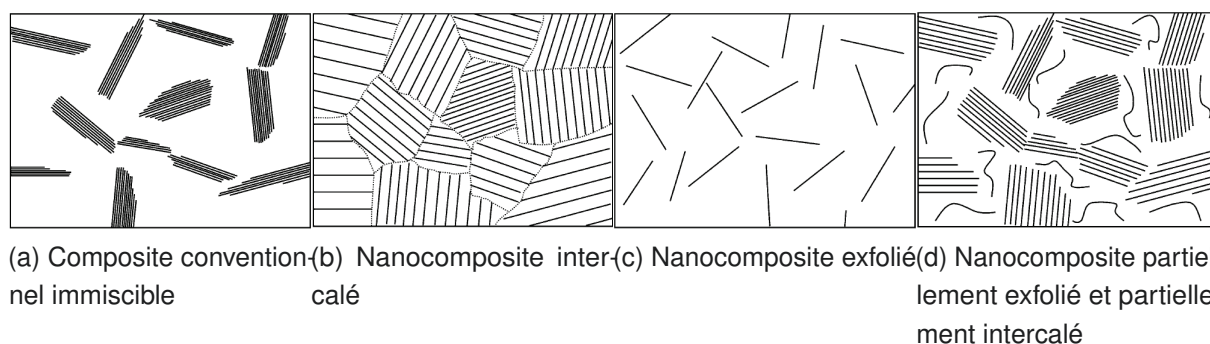


FIGURE 5.2 – Types de composites à base de silicates lamellaires, d'après LUO et DANIEL [103]

Pour visualiser la morphologie des nanocomposites, la DRX et la microscopie électronique en transmission (MET) sont couramment utilisées. Elles fournissent des informations complémentaires sur la dispersion des silicates au sein de la matrice polymère. Ces techniques sont détaillées dans la section 5.2.

5.2 Caractérisation morphologique

Les propriétés des nanocomposites sont liées à la dispersion et à la structure des nanoparticules dans la matrice polymère d'où l'intérêt de disposer d'outils permettant d'évaluer ces paramètres tant qualitativement que quantitativement. À noter que dans le cas des composites à matrices thermoplastiques, la rhéologie est un outil de caractérisation qui peut être utilisé afin de déterminer la processabilité de ces matériaux, en étudiant le comportement rhéologique à l'état fondu, et de comprendre les relations structures-propriétés [6]. Cependant, une caractérisation rhéologique n'est pas adaptée dans le cadre de notre étude où les matrices considérées sont des matrices thermodurcissables.

5.2.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X [79] étant utilisée avec succès pour analyser les nanoparticules d'argile organomodifiée (cf. 4.2.3), elle est aussi utilisée pour observer les modifications de l'espace interfoliaire lors de la préparation des nanocomposites renforcés de silicates en feuillets. La distance interfoliaire $d_{[001]}$ est utilisée pour décrire la dispersion, à l'échelle nanométrique, des silicates lamellaires dans la matrice polymère [1, 34, 104]. Selon la morphologie des nanocomposites (cf. la section 5.1), trois types de diagramme de DRX peuvent être obtenus. L'évolution du diagramme de diffraction en fonction du niveau de dispersion des nanoparticules dans une matrice polymère est schématisée figure 5.3.

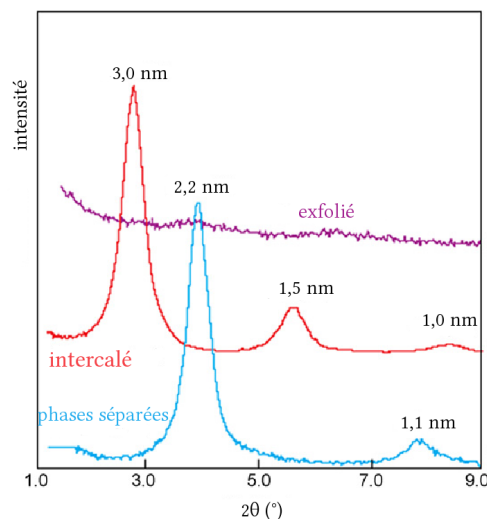


FIGURE 5.3 – Évolution du diffractogramme selon le niveau de dispersion de silicates lamellaires dans une matrice, d'après GLOAGUEN et LEFEBVRE [1]

Pour les microcomposites, dans lesquels les silicates lamellaires ne sont pas intercalés, aucun changement de la distance interfoliaire n'est constaté : le polymère ne pénètre pas entre les galeries. Dans le cas des structures intercalées, il y a extension

5.2. Caractérisation morphologique

de l'espace interfoliaire et l'empilement régulièrement ordonné des silicates lamellaires est conservé. Dans le cas des structures exfoliées, plus aucun pic de diffraction n'est observé, soit parce que l'espace entre les feuillets est trop important ¹ et ne peut pas être observé par la diffraction des rayons X aux petits angles ² ($2\theta < 1^\circ$), soit parce que le nanocomposite exfolié n'est plus ordonné à l'échelle locale. De plus, il est possible d'obtenir des nanocomposites présentant une morphologie intermédiaire entre la structure intercalée et la structure exfoliée, ce qui se traduit par un élargissement du pic de diffraction. Il est à noter que la DRX ne renseigne pas sur la distribution spatiale des feuillets et sur d'éventuelles hétérogénéités. La DRX est la technique la plus utile pour mesurer l'espace interfoliaire des nanocomposites intercalés mais s'avère insuffisante dans le cas des nanocomposites ayant des morphologies exfoliées ou désordonnées ne donnant pas de pic de diffraction. De plus, l'absence de pic peut être mal interprétée : cela ne confirme ni n'infirme la présence de feuillets exfoliés dans le nanocomposite, étant donné que cette absence de pic peut aussi signifier que les nanoparticules sont très désordonnées [104]. D'autre part, la DRX ne permet pas de quantifier directement le taux de feuillets intercalés ou exfoliés. C'est pourquoi la microscopie électronique en transmission est utilisée de façon complémentaire, car elle permet de caractériser qualitativement les nanocomposites à base de silicates lamellaires, ainsi que l'ont fait, par exemple, PAUL et ROBESON [105] (FIG. 5.4).

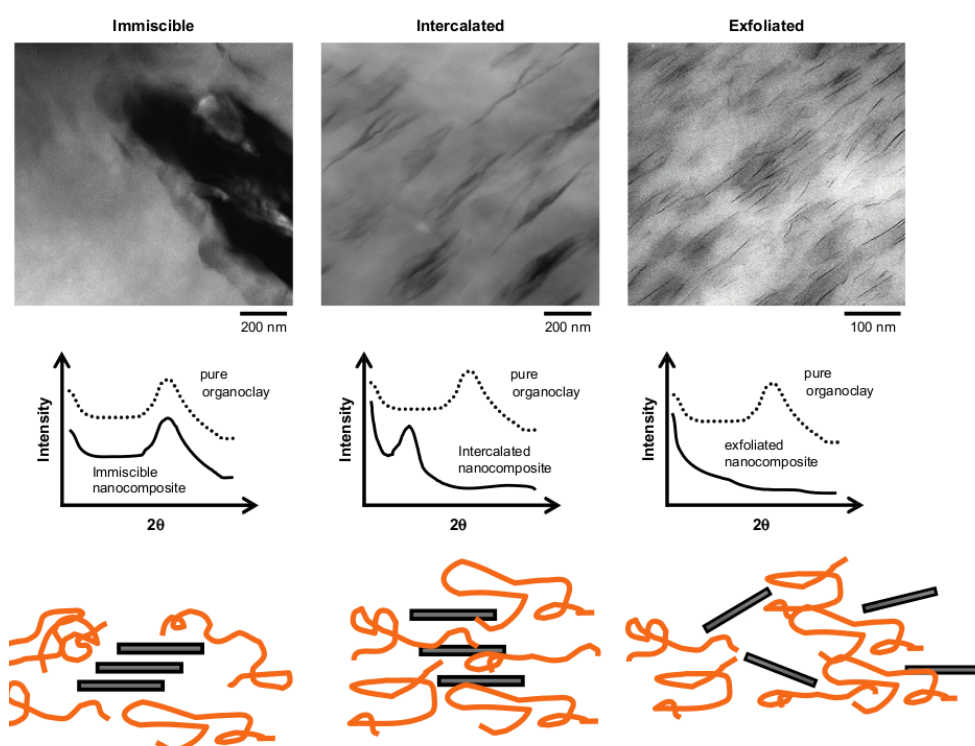


FIGURE 5.4 – Illustration de différents états de dispersion des nanoparticules d'argile dans une matrice polymère avec résultats correspondant DRX et MET d'après PAUL et ROBESON [105]

1. Supérieur à 8 nm dans le cas de structure exfoliées ordonnées.
2. $2\theta : 1^\circ - 10^\circ$.

5.2.2 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission [106] permet de décrire qualitativement la façon dont les feuillets de silicates lamellaires sont dispersés dans la matrice polymère [34]. La figure 5.5 montre différentes qualités de dispersion des silicates lamellaires. Sur la première micrographie (FIG.5.5a), les feuillets de montmorillonite sont agrégés, tandis que sur la deuxième (FIG.5.5b), bien qu'il y ait toujours présence d'agrégats, de nombreux feuillets sont exfoliés. Et pour finir, la dernière micrographie (FIG.5.5c) montre une grande quantité de feuillets exfoliés répartis uniformément. C'est en général ce type de morphologie qui est recherché pour les nanocomposites.

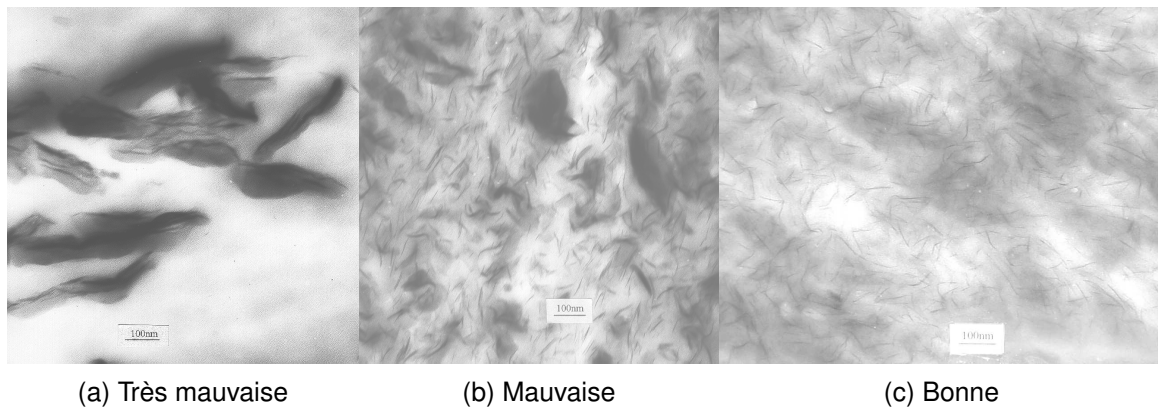


FIGURE 5.5 – Trois qualités différentes d'exfoliation

La microscopie électronique en transmission peut être un outil adapté à la caractérisation qualitative de la morphologie des nanocomposites, mais son utilisation pour quantifier le degré de dispersion des nanocomposites, bien que possible, nécessite l'utilisation d'une méthodologie adaptée. Par exemple, LUO et KOO [107] ont mis en place une méthodologie permettant de quantifier, à l'aide de la microscopie électronique en transmission, le taux d'exfoliation des silicates lamellaires dans les nanocomposites. Cette méthode, qu'ils ont nommée FPSM³, est basée sur la mesure de la distance entre deux feuillets individuels d'argile. Le paramètre de dispersion $D_{0,1}$, que cette méthode permet de calculer, est un nombre sans dimension indépendant du taux d'incorporation, de la forme et de la taille des particules ou encore de la présence d'agrégats. Cependant, l'utilisation de la microscopie électronique en transmission pour caractériser les nanocomposites à base de silicates ne va pas sans poser problème ainsi que l'ont montré MONTICELLI et coll. [108] : pour éviter la décomposition des argiles sous le faisceau d'électrons, une tension d'accélération élevée et des temps d'exposition courts doivent être utilisés. De plus, il est important de noter que la question de la représentativité se pose lors de l'utilisation de la microscopie pour caractériser la morphologie d'un matériau.

3. Free-path spacing measurement.

5.3 Procédés de fabrication

Quatre principaux procédés [5] sont utilisés pour préparer les nanocomposites à base de silicates lamellaires : l'exfoliation-adsorption (mélange en solution), la polymérisation intercalative *in situ*, l'intercalation à l'état fondu et la synthèse calibrée (procédé sol-gel).

5.3.1 Généralités

Dans le procédé d'intercalation dans le fondu, les silicates lamellaires sont mélangés dans un polymère à l'état fondu. La séparation des feuillets est obtenue par cisaillement. En pratique, nanoparticules et polymères sont insérés dans un mélangeur et soumis à un cisaillement au dessus de la température de fusion du polymère⁴. Si les surfaces des feuillets sont suffisamment compatibles avec le polymère sélectionné, il est possible d'obtenir soit un nanocomposite intercalé, soit un nanocomposite exfolié. Cette technique présente l'avantage de ne pas nécessiter de solvant organique et d'être très simple et polyvalente. De plus, l'utilisation du cisaillement pendant l'élaboration du nanocomposite, influe sur l'orientation des feuillets, orientation qui est un facteur déterminant pour les propriétés mécaniques ou barrières du nanocomposite. Cependant, elle ne peut être utilisée qu'avec des thermoplastiques. C'est pourquoi elle n'est pas détaillée plus avant dans le cadre de cette étude. Dans la synthèse calibrée, les particules sont synthétisées à l'intérieur d'une matrice polymère en utilisant une solution aqueuse (ou un gel) contenant le polymère et les blocs constitutifs des silicates. Durant le procédé, le polymère aide à la nucléation et à la croissance des particules inorganiques et se retrouve piégé entre les feuillets à mesure qu'ils croissent. Ce procédé a été largement utilisé pour la synthèse de nanocomposites à base d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL) mais est beaucoup moins développé pour les silicates lamellaires. De plus, il présente de sérieux inconvénients [10], ne serait-ce que parce que la synthèse des silicates nécessite généralement des températures élevées et parce que les feuillets de silicates en formation ont tendance à s'agréger. Ce procédé est donc lui aussi laissé de côté dans ce travail de recherche d'élaboration de nanocomposites à base de montmorillonites. La technique d'élaboration des nanocomposites à matrices thermodurcissables retenue est la polymérisation intercalative *in situ* et est détaillée dans la section suivante.

5.3.2 Polymérisation intercalative *in situ*

Cette méthode est la première à avoir été utilisée, pour la synthèse de nanocomposites de polyamide 6 et de silicates [3]. Dans ce procédé (cf FIG.5.6), les silicates organomodifiés sont gonflés dans un prépolymère liquide, ou dans un prépolymère

4. Ou du moins à une température à laquelle la matrice polymère présente une viscosité adéquate permettant une bonne dispersion des nanoparticules.

en solution dans un solvant copolymérisable. Le prépolymère et le monomère migrent jusqu'à l'espace interfoliaire des silicates lamellaires où se produit la réaction de polymérisation *in situ* qui peut aider à l'exfoliation en provoquant la séparation des feuillets [1].

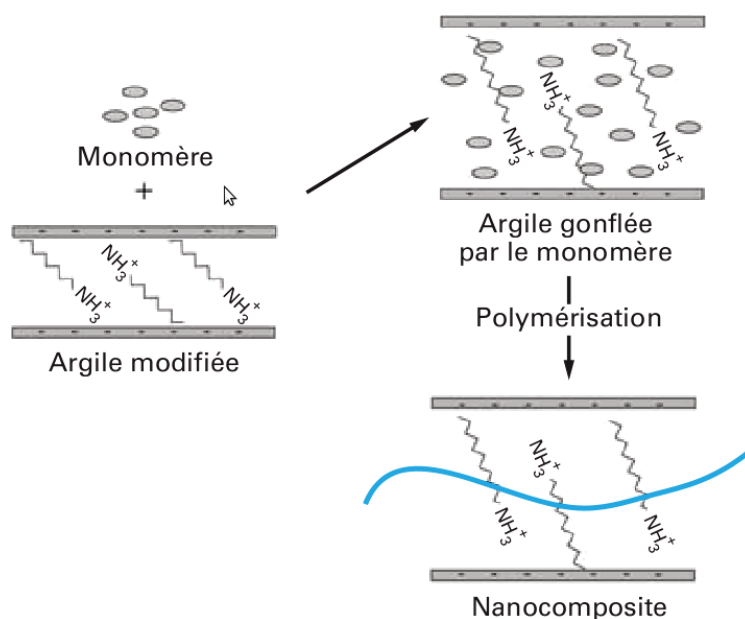


FIGURE 5.6 – Principe de la polymérisation intercalative *in situ* d'après GLOAGEN et LEFEBVRE [1]

La réaction de polymérisation peut être déclenchée soit par chauffage ou radiation, soit par la diffusion d'un précurseur adapté, soit grâce à un précurseur ou un catalyseur organique fixé à l'intérieur des galeries par échange cationique avant l'étape de gonflement des silicates dans le prépolymère. Sous certaines conditions permettant des taux adaptés de polymérisation entre les galeries et à l'extérieur des galeries, il est possible d'obtenir des feuillets délamérés et un nanocomposite possédant une structure désordonnée.

5.3.2.1 Les paramètres influençant la morphologie

Les études réalisées sur l'incorporation de silicates lamellaires à des matrices thermodurcissables ont mis en évidence l'influence de différents paramètres, liés au matériaux et aux process utilisés, sur la morphologie finale du nanocomposite.

1. Le type de phyllosilicate utilisé pour modifier le réseau époxyde est un premier facteur à prendre en compte puisque la CEC de l'argile peut influencer sur la structure finale du nanocomposite : une forte CEC cause une limitation de la diffusion du prépolymère et du solvant copolymérisable au sein des galeries tandis qu'une CEC modérée rend possible l'obtention de nanocomposites exfoliés [109].
2. L'ion alkylammonium utilisé pour la modification organophile des nanoparticules joue également un rôle important dans la synthèse *in situ* [109–114]. L'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée des ions alkylammonium primaires

est responsable d'une amélioration du taux d'exfoliation des nanocomposites et donc les propriétés mécaniques augmentent avec la longueur de chaîne de l'ion modifiant. Cet effet est lié à la promotion du gonflement des galeries interfoliaires que permettent les ions modifiants possédant les chaînes alkyles les plus longues. Par exemple, LAN et PINNAVAIA [110] ont étudié deux systèmes de résine époxyde/MMT organomodifiée, l'une avec $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{-NH}_3^+$, l'autre avec $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{-NH}_3^+$. Avec $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{-NH}_3^+$, une morphologie exfoliée est obtenue, tandis qu'avec $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{-NH}_3^+$, la morphologie obtenue est un mélange entre un microcomposite et un nanocomposite exfolié. MIRONI-HARPAZ et SIEGMANN [115] se sont intéressés à la fabrication de nanocomposites matrice polyester insaturé/argile et à l'influence de la nature de l'argile et du procédé de fabrication sur la morphologie des composites obtenus. Ils ont, dans un premier temps fabriqué des composites en incorporant différentes argiles, une montmorillonite non traitée servant de référence (et ayant un espace interfoliaire de 12,3 Å) et des montmorillonites traitées avec différents ions organomodifiants (et présentant des espaces interfoliaires variant entre 17,5 Å et 29,0 Å), dans une résine polyester insaturé et en mélangeant manuellement jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. Deux types de mélange ont ensuite été utilisés, l'un mécanique, l'autre par sonication, avant d'ajouter le système catalytique et de faire réticuler les mélanges. L'observation de leurs échantillons par diffraction aux rayons X a permis de quantifier l'augmentation de l'espace interfoliaire des argiles. Celui-ci est négligeable (+0,6 Å) dans le cas de la montmorillonite non traitée, et varie entre +2,7 Å, pour la chaîne en C7, et +16,1 Å, pour la chaîne en C17, dans le cas des montmorillonites traitées. Les auteurs en déduisent que leurs composites présentent une morphologie intercalée dont l'ampleur dépend majoritairement du type de traitement organique de la montmorillonite.

3. Les principaux paramètres liés au process et affectant la dispersion des nanoparticules d'argile incluent :
 - la température [34, 115] ;
 - le temps de mélange [115] ;
 - l'utilisation éventuelle d'ultrasons [115–119, 119] ;
 - la vitesse d'agitation [115, 119] ;

Concernant le type de mélange utilisé, mécanique ou sonication, MIRONI-HARPAZ et SIEGMANN, dont les travaux sur la fabrication nanocomposites matrice polyester insaturé/argile ont déjà été évoqués plus haut, n'obtiennent pas de preuves concluantes quant à la supériorité éventuelle de l'un des procédés de mélange sur l'autre. BENSADOUN et coll. ont effectué une étude [119] comparative de trois techniques de dispersion utilisées pour fabriquer des composites matrice polyester insaturé/argile, à savoir le mélange manuel, la sonication et mélange mécanique à cisaillement élevé. Ils constatent que les matériaux fabriqués via le mélange manuel montrent des agglomérats importants d'argile, de l'ordre de 10 µm, alors que pour les matériaux fabriqués par sonication, les agglomérats d'argiles sont de

dimensions plus faibles, environ 3 μm . Par ailleurs, la technique de fabrication par mélange mécanique à cisaillement élevé donne les meilleurs résultats, avec des agglomérats d'argile inférieurs à 1 μm . Les auteurs estiment que cette dernière méthode est une technique pertinente pour la nano-dispersion d'argile.

5.3.2.2 Effet de la polymérisation intra et extra galleries

Dans le cas de nanocomposites à matrice époxyde, il a été montré par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) que les ions d'intercalation (sels d'ammoniums quaternaires) des montmorillonites organophiles se comportent comme des amorceurs de polymérisation [120, 121]. L'exfoliation de la charge ne peut être obtenue que lorsque la vitesse de polymérisation au sein des galleries est au moins du même ordre de grandeur que la vitesse de polymérisation à l'extérieur des galleries [10, 109, 122–125]. ERTEKIN [126] a même évoqué, pour une résine époxyde renforcée de montmorillonite, la possibilité que lorsque le réseau réticule, les plaquettes de montmorillonite se rapprochent car la réaction de polymérisation est plus rapide à l'extérieur qu'à l'intérieur des galleries, entraînant un « effondrement » de celles-ci. À notre connaissance, il n'existe pas de publications sur le sujet dans le cas des résines thermodurcissables polyester insaturé ou époxyvinylester. En effet, la présence de styrène rend difficiles les analyses par DSC. On peut se demander si une telle compétition existe aussi dans ces résines. PAVLIDOU et coll. [10] évoquent le fait que, le monomère de styrène étant une petite molécule, celui-ci va diffuser facilement entre les feuillets de montmorillonite et la réaction de réticulation est probablement aussi rapide à l'intérieur qu'à l'extérieur des feuillets de montmorillonite. MIRONI-HARPAZ et SIEGMANN [115] considèrent qu'il en est de même pour les matrices polyester insaturé que pour les matrices époxydes : il est crucial que les vitesses de polymérisation intra et extra galleries soient du même ordre, car si la polymérisation extra galleries est plus rapide, alors l'exfoliation des feuillets d'argile peut être entravée. Ces auteurs considèrent que dans le cas des composites matrice polyester insaturé/argile, il est essentiel que l'amorceur et l'accélérateur puissent s'intercaler entre les feuillets d'argile. MIRONI-HARPAZ et SIEGMANN ont testé la fabrication de leurs matériaux en ajoutant l'accélérateur avant ou après l'étape de mélange et ont constaté que cela n'avait pas d'incidence sur le niveau d'intercalation dans la plupart des systèmes étudiés, ils en concluent que soit l'accélérateur pénètre dans les galleries d'argile instantanément, ce qui rend inutile d'ajouter l'accélérateur avant l'étape de mélange, soit que l'accélérateur ne pénètre pas du tout dans les galleries.

5.3.2.3 Procédé simultané – procédé séquentiel

SUH et PARK [31] ont étudié l'influence du procédé de fabrication sur des nanocomposites à matrice UP renforcés de MMT Cloisite® 20A (dont l'ion organomodifiant est représenté FIG. 5.7). Pour étudier l'influence de la méthode de fabrication, ils ont préparé leurs échantillons en utilisant 2 types de procédés différents : un procédé simultané, similaire à celui utilisé pour préparer des microcomposites, au cours duquel

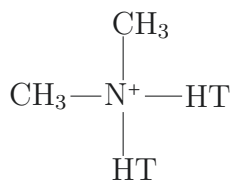


FIGURE 5.7 – Ion organomodifiant de la Cloisite® 20A

les nanoparticules sont mélangées dans le prépolymère en solution dans son solvant copolymérisable; et un procédé séquencé, une nouvelle approche en deux étapes. Les nanoparticules organomodifiées sont d'abord ajoutées au prépolymère polyester insaturé puis le solvant copolymérisable est ajouté, avec différents temps de mélange. SUH et PARK ont alors étudié les morphologies des nanocomposites obtenus par [DRX](#) et [MET](#) et comparé les deux méthodes de fabrication. Lors du procédé simultané, le styrène, qui a un coefficient de diffusion bien plus élevé que celui du prépolymère UP⁵, diffuse bien plus rapidement que ce dernier dans les espaces interfoliaires (FIG. 5.8).

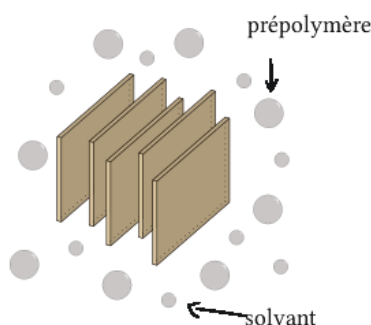


FIGURE 5.8 – Diffusion du prépolymère et du monomère au sein des galeries

Si la réaction de réticulation se produit dans ces conditions, le styrène homopolymérise entre les feuillets et la densité de réticulation, à la fois entre les feuillets et à l'extérieur, est alors moins importante que ce qu'elle devrait être. Cela s'explique par le fait que la quantité de styrène disponible pour la réaction de réticulation sur les doubles liaisons insaturées du monomère [UP](#) est alors moins importante. Cette diminution du degré de réticulation peut diminuer la stabilité thermique et diminuer les propriétés mécaniques des nanocomposites ainsi fabriqués. La baisse du degré de réticulation se traduit par une diminution de la température de transition vitreuse. C'est pourquoi SUH et PARK obtiennent par le procédé simultané un nanocomposite présentant une température de transition vitreuse plus basse que celle de la matrice polyester insaturé seule (cf. FIG. 5.9).

À partir des diffractogrammes obtenus pour les différents procédés (cf. FIG. 5.10), SUH et PARK concluent que pour le procédé séquencé, le taux d'intercalation des nanocomposites augmente avec le temps de mélange.

De plus, pour le procédé séquencé, les températures de transition vitreuse des nanocomposites (FIG. 5.11), déterminées par analyse mécanique dynamique, augmentent

5. D'un ordre de grandeur 100.

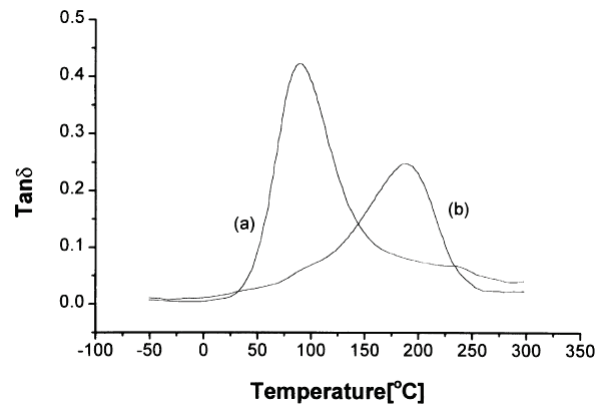


FIGURE 5.9 – $\tan \delta$ de : (a) résine polyester insaturé + montmorillonite organomodifiée – (b) résine polyester insaturé vierge, d'après SUH et PARK [31]

- (a) Montmorillonite Cloisite® 20A ;
- (b) procédé simultané – temps de mélange de 15 min ;
- (c) procédé séquentiel – temps de mélange nul ;
- (d) procédé séquentiel – temps de mélange de 15 min ;
- (e) procédé séquentiel – temps de mélange de 30 min ;
- (f) procédé séquentiel – temps de mélange de 60 min ;
- (g) procédé séquentiel – temps de mélange de 180 min.

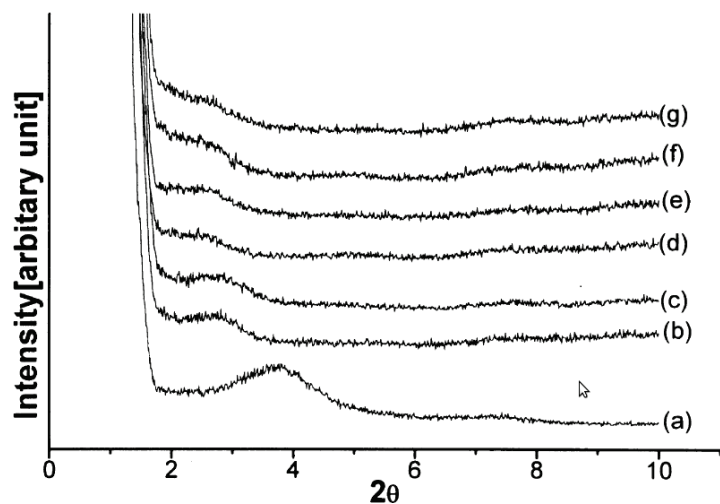


FIGURE 5.10 – Diffractogrammes de nanocomposites polyester insaturé/MMT Cloisite® 20A

avec le temps de mélange, jusqu'à atteindre la température de transition vitreuse de la matrice polyester insaturé seule.

Ce que SUH et PARK expliquent, pour des temps de mélange élevés, par une meilleure dispersion du styrène, à l'intérieur comme à l'extérieur des feuillets, ce qui fait que la réaction de réticulation se produit de façon homogène dans tout l'échantillon.

Cette étude montre que les molécules de styrène diffusent effectivement plus facilement dans l'espace interfoliaire que les chaînes de prépolymères. Ce qui peut, avec le procédé simultané, causer une concentration plus élevée de styrène entre les feuillets. Tandis qu'avec le procédé séquentiel, les chaînes de prépolymère UP s'intercalent entre les feuillets avant que le styrène ne soit ajouté. Il faut alors un temps de mélange suffisant pour que le styrène soit dispersé uniformément entre et à l'extérieur des feuillets.

- (a) Montmorillonite Cloisite® 20A ;
- (b) procédé simultané – temps de mélange de 15 min ;
- (c) procédé séquentiel – temps de mélange de 15 min ;
- (d) procédé séquentiel – temps de mélange de 30 min ;
- (e) procédé séquentiel – temps de mélange de 60 min ;
- (f) procédé séquentiel – temps de mélange de 180 min.

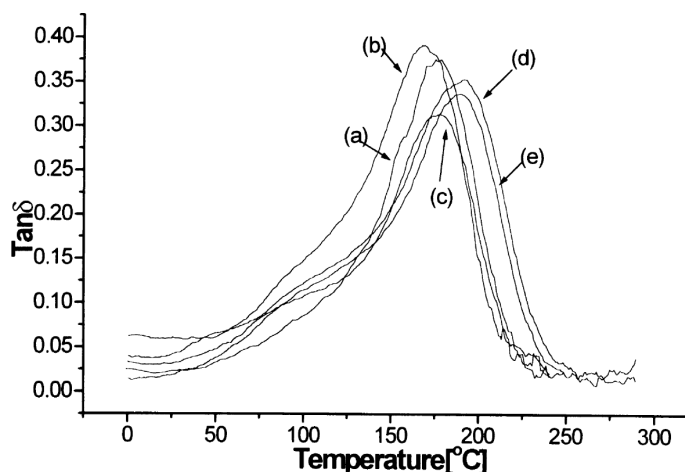


FIGURE 5.11 – Résultats de DMTA pour les nanocomposites UP + MMT Cloisite® 20A

Plus récemment, MIRONI-HARPAZ et SIEGMANN [115] se sont eux aussi intéressés aux différences entre le procédé simultané et le procédé séquentiel lors de la fabrication de nanocomposites matrice polyester insaturé/argile. Les distances interfoliaires, déterminées par DRX, de leurs matériaux sont similaires qu'ils soient fabriqués par un procédé simultané ou par un procédé séquentiel. Ils n'ont pas trouvé de supériorité d'une procédure de mélange par rapport à l'autre.

5.4 Propriétés des nanocomposites

Des publications sur des nanocomposites polymère/argile ont commencé à paraître dès les années soixante, cependant ce n'est qu'avec les travaux du groupe de recherche TOYOTA [2, 3] concernant les nanocomposites PA 6/argile, utilisés dans la fabrication de caches courroies de distribution [127], que les publications sur le sujet se sont multipliées. En effet, l'article de 1993 de KOJIMA et coll. [2] montrait que les nanocomposites PA 6/argile présentent de bien meilleures propriétés physiques que le PA 6 pur. Depuis les travaux du groupe de recherche TOYOTA, la capacité des nanocomposites à réduire l'absorption d'humidité et à diminuer la perméabilité à l'eau et aux gaz, et cela dès quelques pourcents de taux de renfort, a été mise en évidence. Cette propriété est d'un grand intérêt pour l'industrie de l'emballage [128] ; il est possible d'obtenir une amélioration des propriétés barrière sans perte de transparence puisque la taille des renforts est bien inférieure à la longueur d'onde de la lumière. CHOUDALAKIS et GOTSIS [16] ont récemment publié une revue sur la perméabilité des nanocomposites polymères/argile. Leur conclusion est que l'ajout de plaquettes inorganiques et imperméables améliore les propriétés de barrière aux gaz des polymères grâce à l'allongement du chemin de diffusion à cause de l'augmentation de la tortuosité [129]. De plus, augmenter le facteur de forme des nanoparticules plaquettaires et

leur fraction volumique améliore encore ces propriétés. Les propriétés au feu peuvent s'avérer intéressantes pour de nouvelles applications. La réduction de l'inflammabilité est un paramètre crucial pour les polymères techniques, dans le domaine du bâtiment par exemple. L'addition de retardateurs de flamme classiques halogénés ne répond plus aux normes internationales environnementales. C'est pourquoi, depuis qu'il a été prouvé que les matrices polymères à renfort de feuillets de silicates présentaient une amélioration non négligeable de la réaction au feu, de nombreux programmes de recherche ont été initiés. Citons par exemple les revues de GILMAN [12] ou de PORTER et coll. [13] ou plus récemment de KILIARIS et PAPASPYRIDES [14].

5.4.1 Propriétés mécaniques des nanocomposites

Les effets des silicates lamellaires sur les propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice thermodurcissable sont présentés dans cette partie. Certaines propriétés des nanocomposites à matrice thermoplastique sont mentionnés lorsqu'il s'agit de travaux précurseurs.

5.4.1.1 Propriétés mécaniques dans le cas des silicates lamellaires

KORNMAN et coll. [130] ont testé les propriétés mécaniques de nanocomposites polyester insaturé renforcés de montmorillonite sodique traitée silane. Ils ont montré, en utilisant la DRX, une parfaite exfoliation de la montmorillonite. En termes de propriétés mécaniques, une augmentation de 32% du module élastique a été obtenue avec une fraction volumique de 5% de montmorillonite traitée silane (cf. FIG. 5.12).

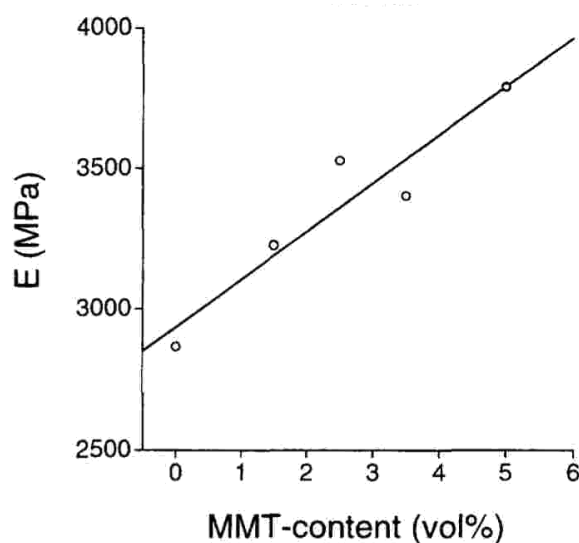


FIGURE 5.12 – Module élastique, en fonction du taux massique de renfort, pour des composites polyester insaturé/MMT, d'après KORNMAN et coll. [130] (la ligne pleine est une extrapolation linéaire obtenue à partir des valeurs expérimentales)

La ténacité de ces matériaux a été mesurée par des essais de traction sur éprouvettes CT⁶ (voir [131] pour plus de détails sur la mesure de la ténacité). Les modifications du facteur d'intensité de contraintes et de l'énergie d'extension de fissure, en fonction du taux de renfort, sont représentées figures 5.13a et 5.13b. La ténacité de la matrice UP est améliorée de façon significative par l'ajout d'un taux même faible de montmorillonite puisque pour un taux de montmorillonite de 1,5% seulement, l'énergie de rupture passe de 70 J.m⁻² à 128 J.m⁻². Pour des fractions volumiques supérieures à 4%, l'augmentation des deux paramètres sus-mentionnés semble toutefois atteindre une limite. Pour une fraction volumique de 5%, comparativement à la matrice polyester insaturé seule, le facteur d'intensité de contrainte double tandis que l'énergie d'extension de fissure triple. En comparant les faciès de rupture d'éprouvettes compactes de matrice UP seule et de nanocomposites polyester insaturé/MMT, ces auteurs observent une rugosité pour ces derniers, d'autant plus importante que le taux de renfort augmente. Les auteurs en ont déduit que, étant donné la rigidité des feuillets de montmorillonite, les fissures doivent, pour se propager, suivre un chemin plus tortueux, augmentant ainsi la surface de fracture et la ténacité. INCEOGLU et YLMAZER [132] ont testé les pro-

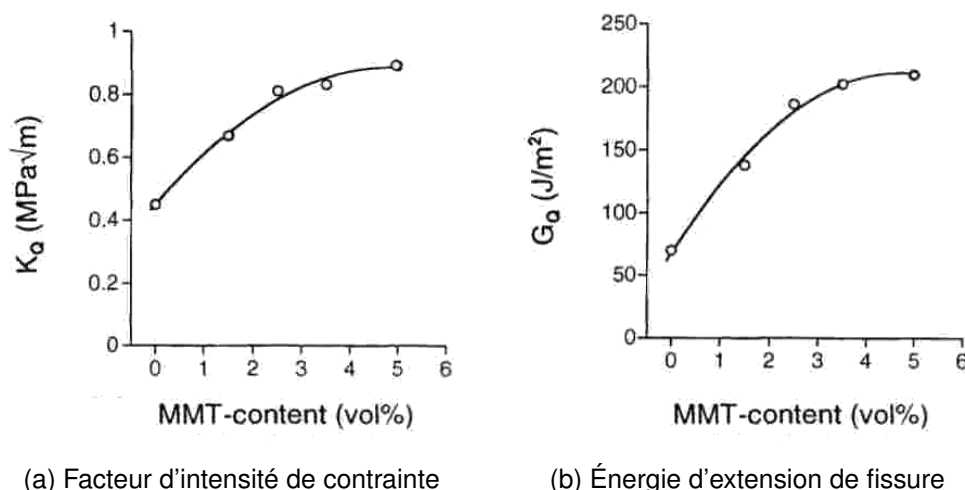


FIGURE 5.13 – Facteur d'intensité de contrainte et énergie d'extension de fissure, en fonction du taux massique de renfort, pour des composites UP/MMT, d'après KORN-MANN et coll. [130] (les lignes pleines sont des interpolations obtenues à partir des valeurs expérimentales)

propriétés mécaniques de composites à base de polyester insaturé et de montmorillonites (sodique et cloisite® 30B) et utilisé la DRX pour mesurer leur espacement interfoliaire. Les diffractogrammes montrent, qu'au delà de 3% en masse de montmorillonite cloisite® 30B, une partie des plaquettes de montmorillonite n'est plus intercalée, ce qui produit une diminution du module élastique. Il est intéressant de noter que l'augmentation maximale du module de YOUNG n'est que de 10% environ pour la montmorillonite sodique, et de 17% environ pour la cloisite® 30B, à un taux massique de renfort de 5%

6. Compact Tension.

(cf. FIG. 5.14), ce qui correspond à un taux volumique de renfort d'environ 2,2%⁷. Pour un tel taux volumique, les résultats obtenus par KORNMAN et coll. sont du même ordre de grandeur (environ 14% de rigidification en utilisant l'interpolation des données de la FIG. 5.12). BHARADWAJ et coll. [133] ont eux aussi étudié des composites polyester

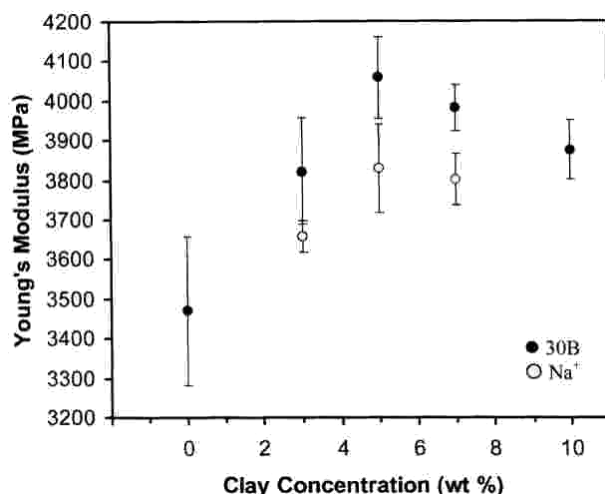


FIGURE 5.14 – Module élastique, en fonction du taux massique de renfort, pour la montmorillonite sodique et la montmorillonite C30B, d'après INCEOGLU et YLMAZER [132]

insaturé/cloisite® 30B, présentant une morphologie en partie intercalée et en partie exfoliée. En mesurant les modules de cisaillement élastique (G') et visqueux (G'') en fonction de la fréquence, ces auteurs ont montré qu'il se produit une diminution de G' et de G'' lorsque de la montmorillonite est ajoutée (cf. FIG. 5.15), traduisant ainsi une perte de rigidité.

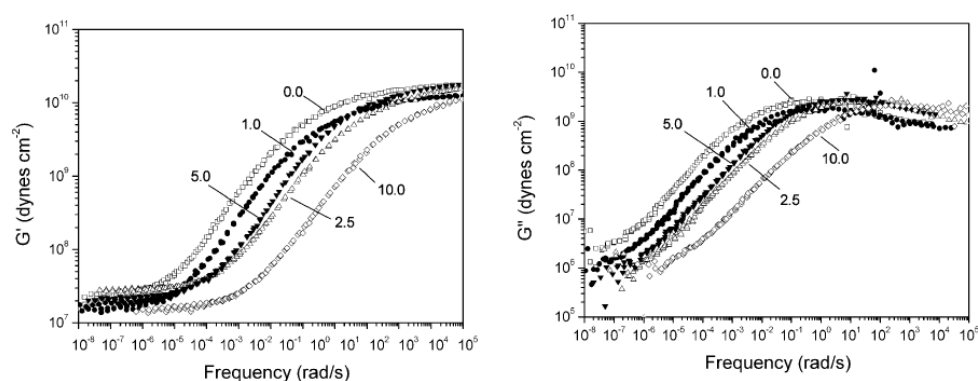


FIGURE 5.15 – Module élastique (G') et visqueux (G''), en fonction de la fréquence, pour différentes concentrations massiques de montmorillonite, d'après BHARADWAJ et coll. [133]

En mesurant le module en traction, ils constatent que celui-ci diminue fortement pour un taux de montmorillonite variant de 0 à 2,5% en masse puis stagne pour des taux supérieurs (cf. FIG. 5.16). Ces évolutions sont attribuées au fait que l'ajout de montmorillonite dans le réseau tridimensionnel formé par le polymère fait graduellement

7. cf. annexe A pour le calcul du taux volumique à partir du taux massique.

diminuer le taux de réticulation. Pour un taux de renfort massique de 2,5% de montmorillonite, les micrographies TEM montrent un taux d'exfoliation plus important que pour les autres compositions. La composition à 2,5% de montmorillonite correspond probablement, selon eux, à celle pour laquelle le taux de réticulation est le plus bas. Ils supposent donc que le taux de réticulation est inversement proportionnel au taux d'exfoliation.

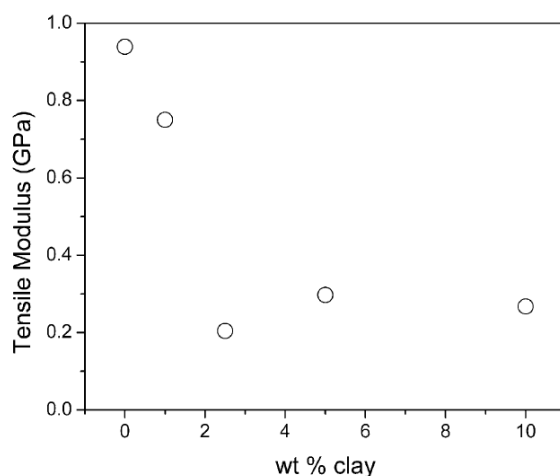


FIGURE 5.16 – Module de traction en fonction de la concentration de montmorillonite, d'après BHARADWAJ et coll.

Le problème posé par d'éventuelles variations du degré de réticulation est une question intéressante à considérer lorsque on souhaite prédire les propriétés de composites renforcés de nanoparticules d'argile organomodifiée. La température de transition vitreuse T_v ⁸ peut être utilisée comme indicateur du degré de réticulation d'une résine thermodurcissable. En effet, plus le réseau est dense, plus la température de transition vitreuse est élevée. Cependant, les informations relatives à la température de transition vitreuse des matériaux n'apparaissent pas toujours dans les publications. Les observations concernant l'effet des renforts de type nanoparticules d'argile dans les matrices thermodurcissables sont contradictoires en ce qui concerne l'effet sur la réticulation. Certains auteurs considèrent par ailleurs que les nanoparticules d'argile agissent comme un agent de réticulation. De plus, les résultats que BHARADWAJ et coll. obtiennent concernant la dégradation thermique des nanocomposites sont à l'opposé de ceux généralement obtenus (les renforts de types silicates lamellaires étant censés apporter une meilleure stabilité thermique à la matrice), c'est pourquoi les conclusions avancées par BHARADWAJ et coll. dans leur publication sont à considérer avec circonspection. ZHANG et coll. [134] ont montré que l'ajout de montmorillonite sodique dans une résine polyester insaturé n'avait pas d'effet positif sur les propriétés mécaniques telles que la résistance à la traction, la résilience et la dureté, à cause de la mauvaise dispersion des renforts. Par contre, ils ont montré que l'ajout de 4% en masse de montmorillonites organomodifiées augmente ces mêmes propriétés mécaniques (cf.

8. Ou T_g en anglais, pour glass transition.

TAB. 5.1). Les auteurs mentionnent qu'à partir de 6% en masse de montmorillonite organomodifiée, une agrégation des plaquettes est observée, ce qui entraîne une diminution de ces propriétés mécaniques (cf. FIG. 5.17).

Tableau 5.1 – Propriétés mécaniques de composites polyester insaturé-montmorillonite organomodifiée, d'après ZHANG et coll. [134]

Échantillon	Fraction massique de MMT (%)	Résistance à la traction (MPa)	Résistance au choc (kJ.m^{-2})
¹ UPR	0	44,1	6,32
UPR + ² MMT sodique	4	47,8	4,35
UPR + ³ CTBA-MMT	4	56,4	8,44
UPR + ⁴ MBDAC-MMT	4	71,2	9,63

¹ UPR = résine polyester insaturé

² MMT = montmorillonite

³ CTAB = Cetyl trimethyl ammonium bromide

⁴ MBDAC = methacryloxyethyl benzyl dimethyl ammonium chloride

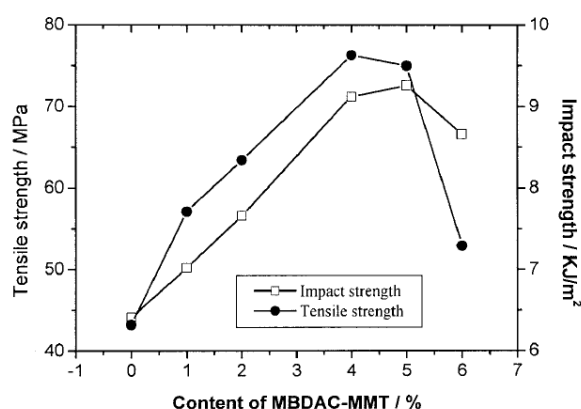


FIGURE 5.17 – Effet du taux de charge sur les propriétés mécaniques de nanocomposites polyester insaturé/montmorillonite, d'après ZHANG et coll.. [134]

JO et coll. [135] ont aussi étudié des composites polyester insaturé-montmorillonite et ont montré que pour des taux inférieurs à 5%, l'ajout de montmorillonite augmente le module de traction (cf. FIG. 5.18a). L'amélioration est plus importante avec les montmorillonites organomodifiées ([®] 30B et 25A) qu'avec la montmorillonite sodique, du fait de leur exfoliation et de leur meilleure adhésion interfaciale. Au delà d'un taux de 5% de montmorillonite, le module de traction diminue, du fait d'un plus faible taux d'exfoliation. La même tendance est constatée pour la résistance à la traction (cf. FIG. 5.18b). L'évolution de la température de transition vitreuse de la matrice polyester insaturé renforcée de différents taux massiques de cloisite [®] 30B est représentée FIG. 5.19. Jusqu'à un certain taux de renfort (vers 5-7% en masse), la température de transition vitreuse augmente avec le taux de renfort, après quoi, elle diminue. JO et coll [135] en déduisent que les nanocomposites polyester insaturé/montmorillonite présentent

5.4. Propriétés des nanocomposites

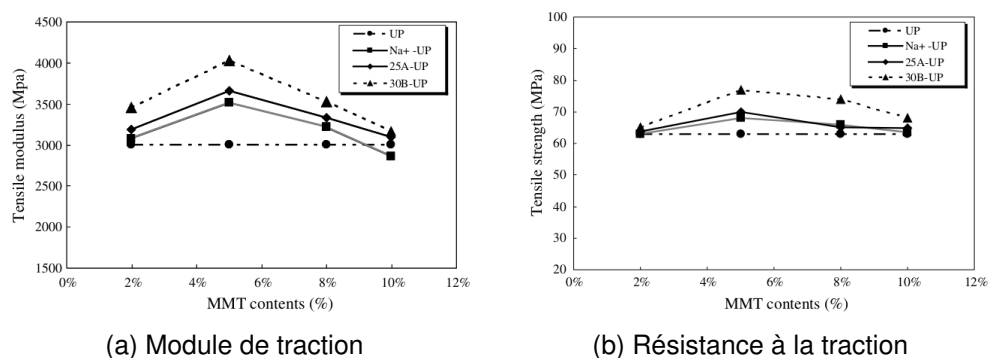


FIGURE 5.18 – Module de traction et résistance à la traction en fonction du taux massiques de montmorillonite, pour différentes montmorillonites, d'après JO et coll. [135]

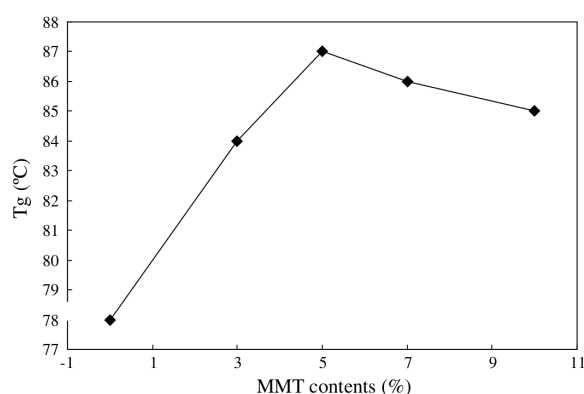


FIGURE 5.19 – Température de transition vitreuse en fonction du taux massiques de montmorillonite cloisite[®] 30B dans une matrice polyester insaturé, d'après JO et coll. [135]

une densité de réticulation qui diminue pour des taux de renfort importants. LAN et coll. [109, 110] se sont intéressés à des composites époxyde/ nanoparticules d'argile organomodifiée avec des ions alkylammonium. Les premiers résultats, en terme de propriétés mécaniques, montrent que les composites présentant une morphologie exfoliée exhibent des modules de traction plus élevés que ceux présentant des morphologies intercalées. Il est de plus montré que le renforcement des composites dépend de la fraction de montmorillonite ajoutée (cf. FIG. 5.20). Ainsi, un ajout de 15% en masse de montmorillonite $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3^+$ exfoliée dans une matrice époxyde multiplie par 10 la résistance à la traction et le module de traction.

ZILG et coll. [136] ont tenté d'établir un lien entre la morphologie, et le rapport ténacité/rigidité de nanocomposites à matrices époxydes renforcées de différents types de silicates lamellaires. D'après eux, l'étude de la corrélation entre la morphologie et le comportement à l'impact fournit une preuve expérimentale que la formation de nanoparticules de feuillets intercalés est la clé pour améliorer la ténacité tandis qu'une morphologie exfoliée permet d'améliorer la rigidité. LIU et coll. [137] ont aussi étudié des composites et nanocomposites à matrice époxyde renforcés de silicates lamellaires (une montmorillonite sodique naturelle et la Nanomer[®] I.30E, une montmorillonite orga-

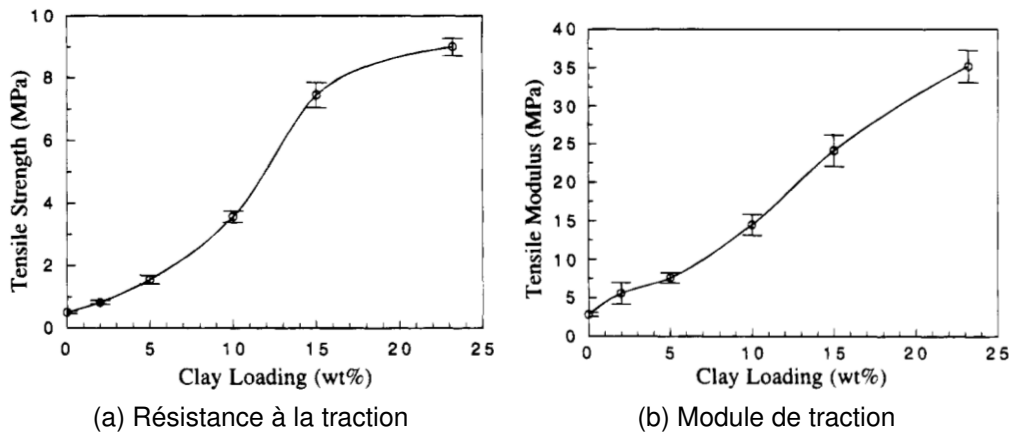


FIGURE 5.20 – Résistance à la traction et module de traction en fonction de la concentration de nanoargiles, d'après LAN et PINNAVAIA [110]

nomodifiée). La montmorillonite sodique est utilisée pour fabriquer des microcomposites tandis que la montmorillonite modifiée sert à fabriquer des nanocomposites contenant plus ou moins d'agrégats selon la technique utilisée. Les résultats obtenus sont une amélioration de la ténacité et du module élastique, sans diminution de la résistance. Les variations du facteur d'intensité de contrainte (FIG. 5.21a) et de l'énergie de rupture (FIG. 5.21b) (voir [131] pour plus de détails sur la mécanique de la rupture) sont donnés pour des composites fabriqués par une méthode de mélange direct (notée DMM), ou par un procédé de mélange à haute pression (noté HPMM). Les microcomposites et na-

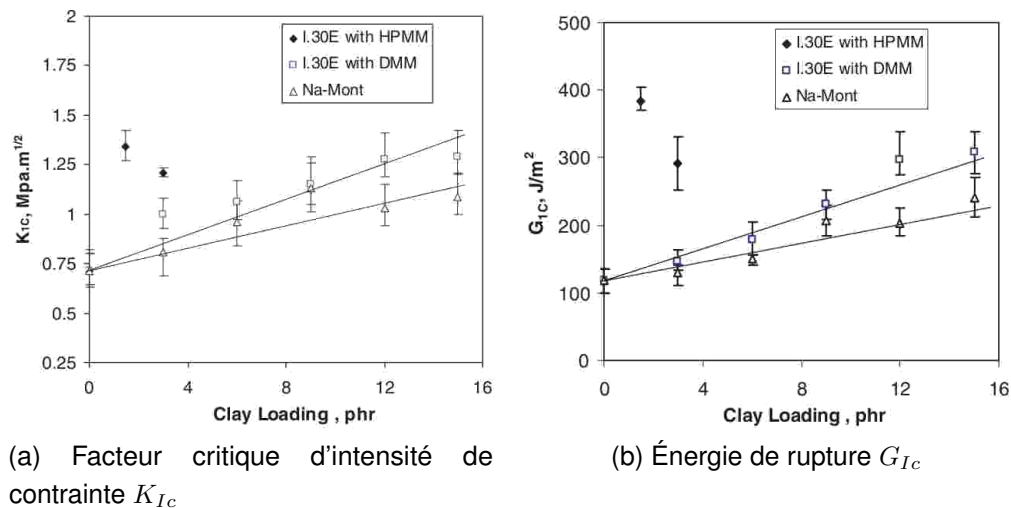


FIGURE 5.21 – Facteur critique d'intensité de contrainte et énergie de rupture, en fonction du taux de renfort, d'après LIU et coll. [137]

nocomposites fabriqués par mélange direct voient leur facteur d'intensité de contrainte et leur énergie de rupture augmenter avec le taux de renfort. Ces paramètres étant plus élevés pour les nanocomposites que pour les microcomposites. Les nanocomposites fabriqués par mélange à haute pression montrent une augmentation de la ténacité très importante pour de faibles taux de renforts. Cependant, cette ténacité diminue lorsque

le taux de renfort augmente, à cause notamment du procédé de fabrication qui entraîne la présence de nombreuses porosités dans le nanocomposite. Ce procédé n'est, de surcroît, plus adapté pour des taux élevés de renfort. ZERDA et LESSER [138] ont eux aussi étudié des systèmes époxydes/montmorillonites (non modifiée et modifiée), dans le cas de nanocomposites présentant une morphologie intercalée. La figure 5.22 représente les variations de la ténacité et de l'énergie de rupture, en fonction du taux de renfort.

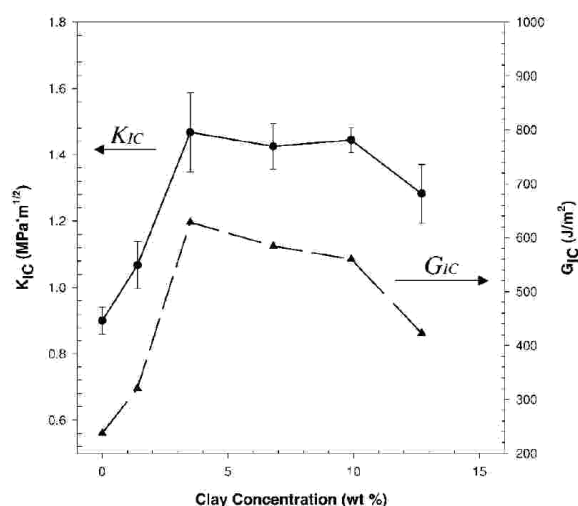


FIGURE 5.22 – Facteur critique d'intensité de contrainte K_{Ic} et énergie de rupture G_{Ic} en fonction du taux de renfort, d'après ZERDA et LESSER [138]

Les auteurs constatent que, pour des taux de renfort faibles, l'amélioration des propriétés sont négligeables, ce qu'ils expliquent par le fait que les domaines contenant des nanoargiles sont isolés dans la matrice, et donc ne contribuent pas de façon conséquente à l'amélioration des propriétés à la rupture. Par contre, aux environs de 3,5% en masse de renfort, les valeurs du facteur critique d'intensité de contrainte et de l'énergie de rupture font un bond, ce qu'ils attribuent à la diminution de la distance entre les particules intercalées de nanoargile lorsque le taux de renfort augmente.

SUBRAMANIYAN et SUN [139] ont étudié le comportement à la rupture et la ténacité de matrices époxydes vinylester renforcées par des montmorillonites et des particules cœur coquille. La morphologie de leurs composites est, d'après leurs observations au microscope électronique en transmission et par DRX, majoritairement intercalée. Le facteur d'intensité de contrainte à la rupture en mode I, noté K_{IF} ici, pour des éprouvettes présentant une entaille nette faite avec une lame de rasoir, est représenté FIG. 5.23 pour quatre types de formulations : la résine seule, la résine renforcée de 5% en masse de montmorillonite, la résine renforcée de 5% en masse de CSR et pour des hybrides contenant 3% en masse de nanoargile et 2% en masse de CSR. L'ajout de nanoargiles et de CSR augmente la ténacité de la matrice, de l'ordre de 37% pour les nanoargiles, et de l'ordre de 68% pour les CSR.

Les hybrides nanoargiles/CSR présentent une augmentation de l'ordre de 20%. RAY

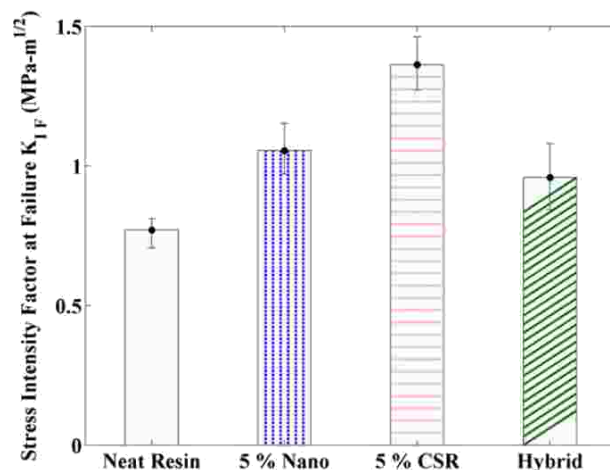


FIGURE 5.23 – Facteur d'intensité de contrainte à la rupture pour une matrice epoxyvinylester renforcée de nanoargiles et/ou de CSR, d'après SUBRAMANIYAN et SUN [139]

et coll. [125] ont fabriqué et étudié des nanocomposites à matrice vinylester, renforcée de montmorillonite Cloisite® 30B, pour des taux massiques de 1, 3, 5 et 10%.

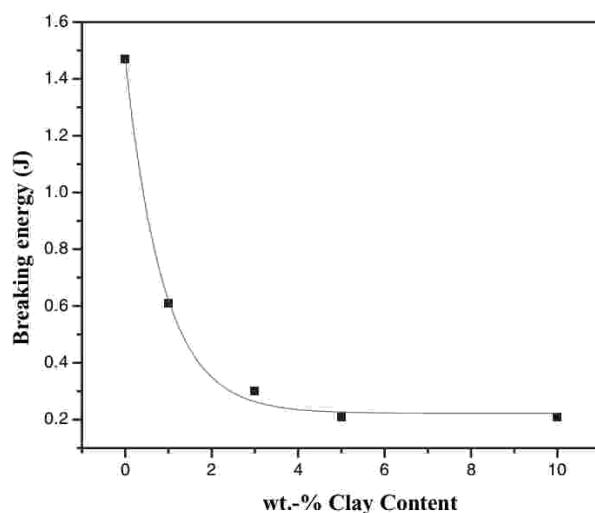


FIGURE 5.24 – Variation de l'énergie de rupture en fonction du taux de renfort, d'après RAY et coll. [125]

D'après eux, les nanocomposites à 10% massique ont une morphologie intercalée tandis que les autres ont une morphologie exfoliée. Ils constatent que la résistance à la flexion et l'énergie de rupture (cf. 5.24) de toutes les compositions étudiées diminuent par rapport à la résine non chargée, et que la valeur du module de flexion augmente de 13%. Ils attribuent la baisse de l'énergie de rupture à la présence de porosités dans les composites, causées par le mode de préparation, ainsi qu'à la présence d'agréats, jouant le rôle de concentrateurs de contrainte.

Pour résumer, l'addition de silicates lamellaires organomodifiés dans une matrice polymère TD se traduit généralement par une augmentation du module de YOUNG, ainsi que par une augmentation de la résistance à la traction, jusqu'à un certain taux de renfort (les propriétés mécaniques étant sensibles au degré de dispersion et

d'intercalation/exfoliation des renforts). Des exceptions ont cependant fait l'objet de publications [133]. Généralement, la ténacité et l'énergie de propagation de fissure augmentent avec le taux de renfort, jusqu'à un certain taux [130, 134, 137, 138]. Toutefois, l'ajout de particules de montmorillonite peut aussi entraîner une baisse importante de l'énergie de rupture, en particulier lorsque le mode de préparation des composites induit la formation de bulles d'air [125].

5.4.1.2 Propriétés mécaniques dans le cas des silicates fibrillaires

Très peu de publications traitent des propriétés mécaniques des composites à matrice polymère renforcée de sépiolite, en particulier pour les résines polyester insaturé [140] et époxyvinylester, la majorité portant sur les résines époxydes. NOHALES et coll. [101], par exemple, ont étudié des composites à matrice époxyde DGEBA renforcée soit de sépiolite non organomodifiée Pangel S9, soit de sépiolite organomodifiée⁹ Pangel B5, en utilisant 2 agents de réticulation différents, le Jeffamine D-230 et le MDEA¹⁰. Ces auteurs ont déterminé les propriétés de flexion de leurs échantillons par des essais de flexion trois points.

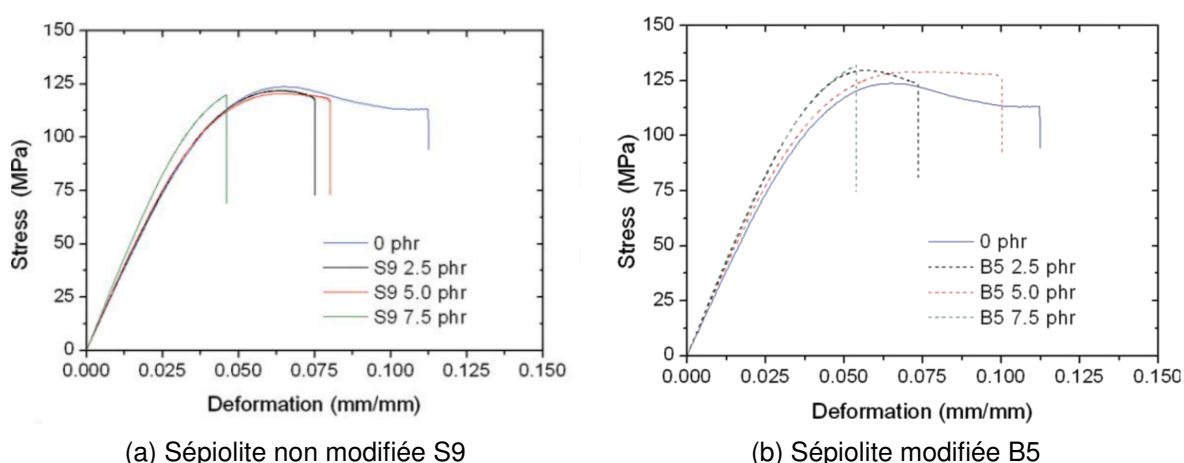


FIGURE 5.25 – Courbes contrainte-déformation pour les composites époxyde/sépiolite, dans le cas où l'agent de réticulation est le Jeffamine D-230, d'après NOHALES et coll. [101]

Dans le cas où l'agent de réticulation est le Jeffamine D-230 (cf. FIG. 5.25), l'augmentation du module élastique est de 15 % pour 7,5 % en masse de sépiolite non modifiée Pangel S9 et de 13 % pour 7,5 % en masse de sépiolite organomodifiée Pangel B5 (cf. TAB. 5.2) tandis que dans le cas où l'agent de réticulation est le MDEA (cf. FIG. 5.26), l'augmentation du module élastique est de 26 % pour 7,5 % en masse de Pangel S9 et de 37 % pour 7,5 % en masse de Pangel B5 (cf. TAB. 5.3).

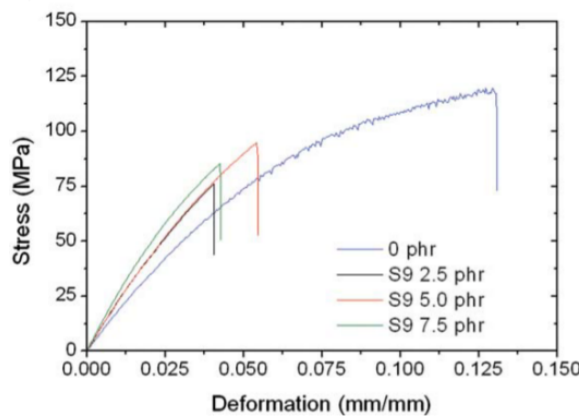
NOHALES et coll. [101] ont de plus effectué des essais de ténacité, à partir d'échantillons entaillés, pour déterminer le facteur critique d'intensité de contrainte K_{IC} et

9. Ion organomodifiant : dimethyl benzyl hydrogenated tallow ammonium chloride

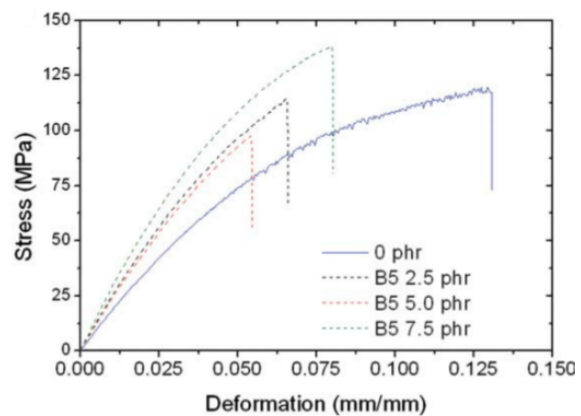
10. 3,3-dimethyl methylenedi(cyclohexylamine).

Tableau 5.2 – Module d'élasticité en flexion des composites époxyde/sépiolite, dans le cas où l'agent de réticulation est le Jeffamine D-230, d'après NOHALES et coll. [101]

Sépiolite	% massique	Module d'élasticité en flexion (GPa)
S9	0	$3,08 \pm 0,03$
	2,5	$3,18 \pm 0,01$
	5,0	$3,30 \pm 0,02$
	7,5	$3,54 \pm 0,01$
B5	2,5	$3,38 \pm 0,03$
	5,0	$3,32 \pm 0,08$
	7,5	$3,48 \pm 0,01$



(a) Sépiolite non modifiée S9



(b) Sépiolite modifiée B5

FIGURE 5.26 – Courbes contrainte-déformation pour les composites époxyde/sépiolite, dans le cas où l'agent de réticulation est le MDEA, d'après NOHALES et coll. [101]

Tableau 5.3 – Module d'élasticité en flexion des composites époxyde/sépiolite, dans le cas où l'agent de réticulation est le MDEA, d'après NOHALES et coll. [101]

Sépiolite	% massique	Module d'élasticité en flexion (GPa)
S9	0	$2,09 \pm 0,02$
	2,5	$2,31 \pm 0,01$
	5,0	$2,36 \pm 0,01$
	7,5	$2,64 \pm 0,01$
B5	2,5	$2,47 \pm 0,02$
	5,0	$2,45 \pm 0,04$
	7,5	$2,87 \pm 0,03$

l'énergie de rupture G_{IC} . En observant les faciès de rupture de leurs matériaux, ils constatent que ceux contenant de la sépiolite présentent une rugosité de surface bien

plus importante que celle de la matrice époxyde seule, qui présente une surface lisse, caractéristique des matériaux vitreux ayant une rupture fragile [141]. Les nanocomposites contenant de la sépiolite non traitée (Pangel S9) présentent une topologie de fracture typique des matériaux composites contenant des agglomérats de différentes dimensions. Il se produit une décohésion des particules vis à vis de la matrice et des porosités se forment autour des particules, en raison de la faible compatibilité et de la faible force d'adhésion de l'interface entre la résine époxyde et la sépiolite non traitée. La rugosité de surface peut être liée à la tension de rupture. La rugosité de surface accrue implique que le chemin de l'extrémité de la fissure est dévié, en raison des aiguilles de sépiolite, ce qui rend la propagation des fissures plus ardue. La surface de rupture des nanocomposites montre une déformation massive en cisaillement, aussi l'énergie absorbée conduit à l'augmentation du facteur critique d'intensité de contrainte (cf. FIG. 5.27a et 5.28a) et de l'énergie de rupture (cf. FIG. 5.27b et 5.28b).

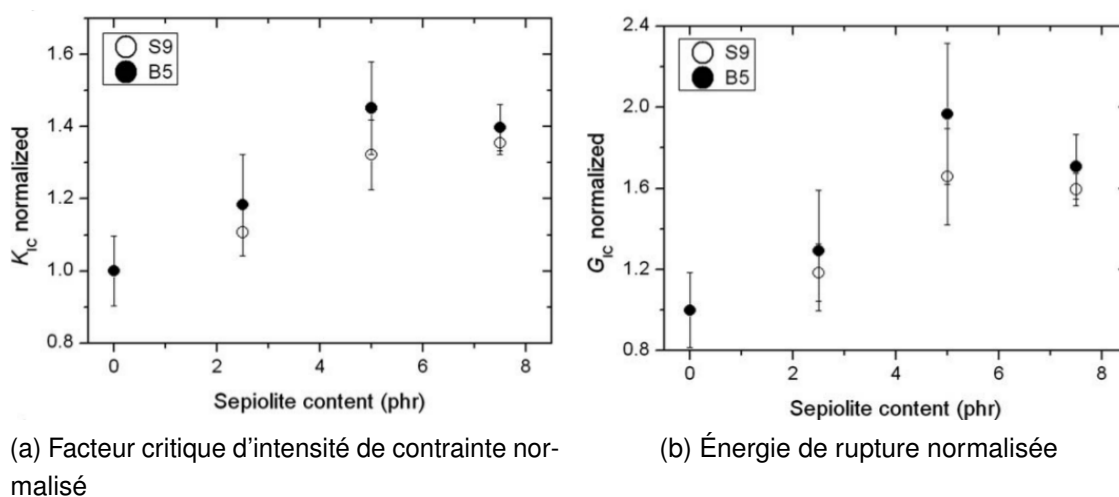


FIGURE 5.27 – Facteur critique d'intensité de contrainte K_{IC} et énergie de rupture G_{IC} , dans le cas où l'agent de réticulation est le Jeffamine D-230, d'après NOHALES et coll. [101]

LU et LIU [140] ont préparé par polymérisation *in situ* des composites polyester insaturé/aiguilles de sépiolite silylée et ont étudié la morphologie et les propriétés thermiques de leurs composites mais non leurs propriétés mécaniques. Le greffage de vinyltriéthoxysillane (VTS) sur les aiguilles de sépiolite amène un couplage mécanique avec la matrice. Ces auteurs constatent de plus que les réactions entre les aiguilles de sépiolite et les chaînes de polyester insaturé augmentent la densité de réticulation du polymère, améliorant ainsi l'interaction à l'interface du système. Leurs observations au microscope électronique à balayage (MEB) leur font dire que la sépiolite se désagglomère et se disperse relativement uniformément dans la matrice polyester insaturé. Ces caractéristiques coïncident avec celles recherchées pour obtenir notamment une augmentation de la rigidité.

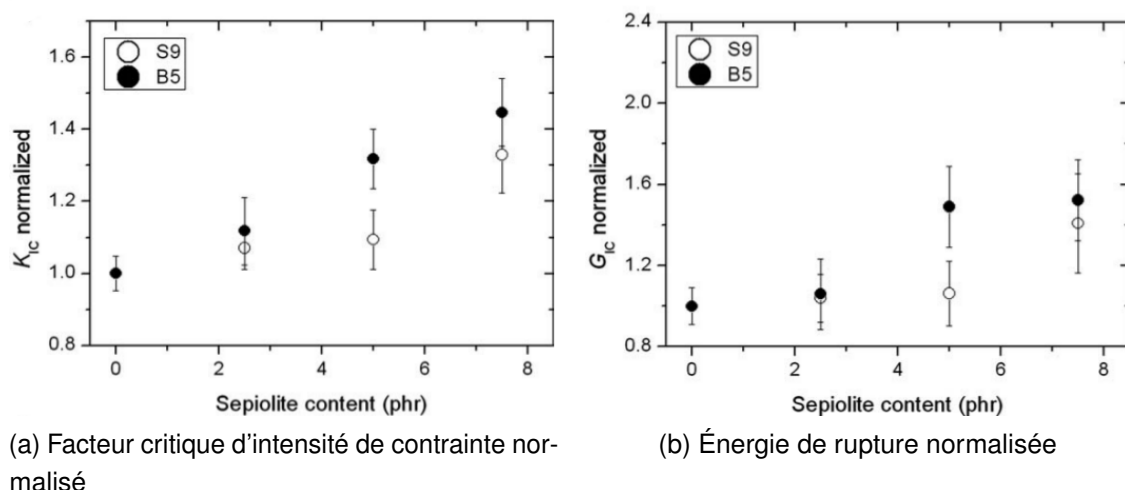


FIGURE 5.28 – Facteur critique d'intensité de contrainte K_{IC} et énergie de rupture G_{IC} , dans le cas où l'agent de réticulation est le MDEA, d'après NOHALES et coll. [101]

5.4.1.3 Principe général du mécanisme de rigidification des silicates lamellaires

Un des mécanismes à avoir été avancé pour expliquer le principe du renforcement par les silicates lamellaires est aussi valable pour les renforts tels que les fibres de verre, principe qui est schématisé FIG. 5.29 : lorsqu'une matrice relativement souple est renforcée par des particules rigides, les chaînes de polymère adjacentes à ces renforts se retrouvent fortement restreintes mécaniquement, ce qui permet de transférer au renfort une part non négligeable de la contrainte appliquée, à condition bien évidemment que la qualité de l'interface entre la matrice et les renforts soit suffisante [10, 65, 87]. Avec ce mécanisme, il devient évident que plus la surface de contact entre la matrice et le renfort est importante, meilleure est la rigidification. Ainsi, d'après PAVLIDOU et coll. [10], cela peut partiellement expliquer pourquoi les silicates lamellaires, qui ont une surface spécifique très élevée ($800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) provoquent un accroissement de module élastique même à de très faibles taux de charge. De fait, le faible taux de nanoparticules nécessaire pour améliorer significativement les propriétés des composites est leur caractéristique principale. Dans la plupart des composites basés sur des renforts conventionnels, le module augmente linéairement avec la fraction volumique de renfort tandis que dans le cas des nanocomposites, de bien plus faibles taux de charge augmentent rapidement et de façon importante le module [6]. Cependant, certains auteurs ont objecté que les augmentations importantes du module pour de si petites quantités de nanoparticules (2,5% en masse) ne pouvait pas être seulement attribué à l'introduction de renforts inorganiques présentant un module plus élevé. Une approche théorique propose que la rigidité d'une couche de polymère adjacente à la surface d'un renfort soit augmentée à cause de l'affinité entre cette couche de polymère physisorbé et le renfort. Pour des renforts tels que les silicates lamellaires, qui présentent une surface spécifique aussi importante, la surface interagissant avec la matrice est très grande et donc les augmentations du module à des taux très faibles de nanoparticules ne sont pas

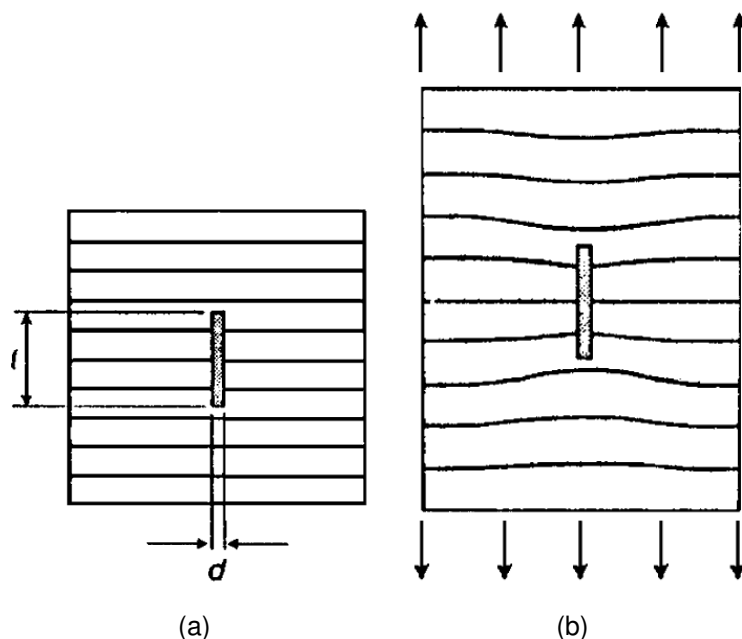


FIGURE 5.29 – Mécanisme de renforcement dans les matériaux composites, d'après PAVLIDOU et PAPASPYRIDES [10]

aussi étonnants qu'il y paraît au premier abord [142]. FORNES et PAUL [87] ont quant à eux modélisé les propriétés des nanocomposites de PA 6 en utilisant les théories de HALPIN-TSAI et MORI-TANAKA. Leur conclusion est que le renforcement supérieur et la température de fléchissement sous charge plus élevée, pour les nanocomposites à base de PA 6, proviennent en premier lieu de la combinaison d'un module et d'un facteur de forme élevés.

5.5 Modélisation du comportement mécanique des composites

Les polymères nanocomposites, ainsi que nous l'avons vu dans la section 5.4, offrent un large panel d'applications prometteuses. Cependant, il s'avère nécessaire de comprendre comment les différents niveaux d'organisations structurales dans les nanocomposites influent sur leurs propriétés mécaniques et quelles sont les contributions respectives de chacun des facteurs pouvant potentiellement avoir un rôle dans l'amélioration de ces propriétés. Les modèles composites basés sur la mécanique des milieux continus se sont montrés efficaces pour prédire les propriétés mécaniques de microcomposites renforcés de fibres ou de particules micrométriques. Le but de ces modèles est de prédire les caractéristiques d'un matériau composite à partir de celles de ses constituants, en prenant en compte différents paramètres tels que la fraction volumique de renfort, le facteur de forme et l'orientation des renforts, et le rapport entre les propriétés du renfort et celles de la matrice. La question qui se pose est de savoir s'ils peuvent

être utilisés pour rendre compte des modifications des propriétés mécaniques dans le cas de renforts nanométriques.

5.5.1 Généralités sur les modèles d'homogénéisation

Ces trois dernières décennies, de nombreuses approches micromécaniques ont été développées pour prédire les propriétés élastiques de matériaux hétérogènes et leur dépendance aux propriétés de leurs constituants et à leurs microstructures. Les méthodes de modélisation par homogénéisation permettent d'exprimer les propriétés « effectives », au niveau macroscopique, d'un matériau homogène équivalent au matériau composite réel. De façon générale, la méthodologie appliquée se décompose en trois étapes : la description du matériau, la localisation et enfin l'homogénéisation. La première étape, de description du matériau, consiste à définir le **volume élémentaire représentatif (V.E.R.)**, qui est le volume minimum représentatif à prendre en compte pour qu'une fois appliquée le modèle d'homogénéisation, les résultats obtenus soient représentatifs du comportement macroscopique du matériau composite. Dans l'hypothèse d'un comportement élastique en régime statique, en tout point x du milieu, la loi de HOOKE permet de relier le tenseur des contraintes σ au tenseur des déformations ε :

$$\begin{aligned}\sigma(x) &= C(x) : \varepsilon(x) \\ \varepsilon(x) &= D(x) : \sigma(x)\end{aligned}\tag{5.1}$$

où C est le tenseur des constantes élastiques, et D le tenseur des souplesses (ou complaisances)¹¹. L'étape de localisation vise à déterminer les relations liant respectivement les contraintes σ et déformations ε locales aux contraintes Σ et déformations \mathcal{E} globales, en faisant appel à différentes hypothèses, variant selon les méthodes d'homogénéisation. Les champs de contraintes $\sigma(x)$ et de déformation $\varepsilon(x)$ ne sont pas uniformes en tout point x du **V.E.R.** qui contient différentes phases. Par conséquent, les contraintes locales (niveau micro) et globales (niveau macro) ne sont pas les mêmes et, de la même façon, les déformations locales et globales diffèrent. On introduit la notion de déformation et de contrainte moyennes dans les différentes phases ϕ du **V.E.R.**. La contrainte moyenne $\sigma_\phi(x)$ sur la phase ϕ et la déformation moyenne $\varepsilon_\phi(x)$ sur la phase ϕ sont telles que :

$$\begin{aligned}\sigma_\phi &= \langle \sigma \rangle_V = \frac{1}{V} \int_V \sigma_\phi(x) dV \\ \varepsilon_\phi &= \langle \varepsilon \rangle_V = \frac{1}{V} \int_V \varepsilon_\phi(x) dV\end{aligned}\tag{5.2}$$

où $\sigma_\phi(x)$ et $\varepsilon_\phi(x)$ sont respectivement les contraintes et déformations locales en tout point x du volume élémentaire représentatif V dans la phase ϕ et où $\langle q \rangle_V$ désigne la moyenne de la quantité q dans le **V.E.R.**. Ces mêmes grandeurs en moyenne peuvent être définies à l'échelle macroscopique dans le **V.E.R.**. Elles sont alors notées Σ pour la contrainte moyenne et \mathcal{E} pour la déformation moyenne. Il convient alors de relier ces grandeurs globales moyennes aux grandeurs locales (micro) des phases. L'étape de

11. $D = C^{-1}$.

localisation fait intervenir le tenseur de localisation des déformations A et le tenseur de concentration des contraintes B . Par définition, A_ϕ , le tenseur de localisation des déformations dans la phase ϕ , et B_ϕ , le tenseur de concentration des contraintes dans la phase ϕ sont tels que :

$$\begin{cases} \sigma_\phi &= B_\phi : \Sigma \\ \varepsilon_\phi &= A_\phi : \mathcal{E} \end{cases} \quad (5.3)$$

La détermination des tenseurs A et B dépend du modèle d'homogénéisation utilisé. Selon les hypothèses associées à un modèle d'homogénéisation, celui-ci peut conduire à un encadrement ou à une estimation de la solution exacte. La dernière étape, l'homogénéisation, permet de déterminer le comportement équivalent (effectif) du composite en fournissant les relations entre les grandeurs locales (micro) et globales (macro). La moyenne des contraintes et celle des déformations, sur tout le **V.E.R.**, doivent être égales aux grandeurs macroscopiques respectives :

$$\begin{aligned} \Sigma &= \langle \sigma \rangle_V = \frac{1}{V} \int_V \sigma dV \\ \mathcal{E} &= \langle \varepsilon \rangle_V = \frac{1}{V} \int_V \varepsilon dV \end{aligned} \quad (5.4)$$

La loi de comportement macroscopique est analogue à la loi de comportement locale :

$$\begin{aligned} \Sigma &= C^* : \mathcal{E} \\ \mathcal{E} &= D^* : \Sigma \end{aligned} \quad (5.5)$$

où C^* et D^* sont respectivement le tenseur d'élasticité effectif et le tenseur des complaisances effectif. En combinant ces différentes équations, on peut exprimer le tenseur d'élasticité effectif C^* et le tenseur des souplesses effectif D^* sous la forme :

$$\begin{aligned} C^* &= \langle C(x) : A(x) \rangle \\ D^* &= \langle D(x) : B(x) \rangle \end{aligned} \quad (5.6)$$

De plus, puisque $\sigma(x) = B(x) : \Sigma = B(x) : C^* : \mathcal{E} = C(x) : \epsilon(x) = C(x) : A(x) : \mathcal{E}, \forall \mathcal{E}$, alors le tenseur de localisation de déformations A et le tenseur de localisation de contraintes B sont reliés par l'équation :

$$B(x) = C(x) : A(x) : D^* \quad (5.7)$$

Toute la difficulté d'un problème d'homogénéisation consiste finalement à proposer une méthodologie de calcul du tenseur de localisation de déformations A dans le cadre d'un **V.E.R.** choisi convenablement. Seules les méthodes d'homogénéisation les plus couramment utilisées et applicables dans le cadre de notre étude, à savoir les bornes de VOIGT et REUSS (cf. part. 5.5.1.1), la méthode de MORI-TANAKA [84] (cf. part. 5.5.2) et le modèle de HALPIN-TSAI [85] (cf. part. 5.5.3), seront présentées dans cette partie. Ces approches sont principalement basées sur la théorie de l'inclusion équivalente d'ESHELBY [143] qui s'intéresse à la perturbation mécanique causée par une inclusion de forme ellipsoïdale incorporée dans une matrice uniforme infinie, problème traité

dans la partie 5.5.1.2. Le développement des différents modèles est ici explicité dans le cadre de matériaux composites constitués de 2 phases : la matrice, de rigidité C_m et de fraction volumique ϕ_m , et un seul type de renfort, de rigidité C_r et de fraction volumique $\phi_r = (1 - \phi_m)$. Cependant, les calculs présentés sont généralisables à des matériaux composites composés de n phases différentes. Dans tous les cas considérés, les mêmes hypothèses de bases sont faites :

- la matrice et les particules de renfort ont un comportement mécanique linéaire, élastique et isotrope ;
- les particules de renfort sont axisymétriques, identiques en forme et en taille, et caractérisées par leur rapport de forme s ;
- les particules de renfort sont parfaitement liées à la matrice, c'est à dire qu'il y a continuité des déplacements et des déformations à l'interface.

5.5.1.1 Modèles à bornes

Les bornes de REUSS et VOIGT donnent les estimations les plus simples des tenseurs A et B et subséquemment des propriétés effectives du composites. Elles fournissent l'encadrement le plus large de celles-ci. L'approche de VOIGT fournit une borne supérieure à la rigidité du matériau en faisant l'hypothèse d'un champ de déformation uniforme dans le V.E.R. : la déformation locale dans chaque phase est identique à la déformation macroscopique ($\varepsilon_\phi = E$). Ce qui, d'après l'équation (5.3) signifie que $A_\phi = I$ pour toutes les phases ϕ du matériau (I étant le tenseur unité d'ordre 4) et de ce fait, l'équation (5.6) devient :

$$C^*_{\text{Voigt}} = \phi_m C_m + \phi_r C_r \quad (5.8)$$

L'approche de REUSS, de manière similaire, fournit la borne inférieure de la rigidité du matériau et repose sur l'hypothèse d'un champ de contrainte uniforme dans le V.E.R. : la contrainte locale dans chaque phase est identique à la contrainte macroscopique ($\sigma_\phi = \sigma$). Ce qui, d'après l'équation (5.3) signifie que $B_\phi = I$ pour toutes les phases ϕ du matériau (I étant le tenseur unité d'ordre 4) et de ce fait, l'équation (5.6) devient :

$$D^*_{\text{Reuss}} = \phi_m D_m + \phi_r D_r \quad (5.9)$$

Soit

$$C^*_{\text{Reuss}} = \frac{C_m C_r}{\phi_r C_m + \phi_m C_r} \quad (5.10)$$

L'approche de VOIGT revient à calculer la rigidité équivalente via une loi des mélanges sur les rigidités des différentes phases tandis que l'approche de REUSS revient à calculer la complaisance équivalente via une loi des mélanges sur les souplesses des différentes phases. Les approximations de VOIGT et REUSS peuvent être utilisées lorsqu'on dispose de très peu d'informations sur la microstructure du matériau composite (ses constituants, leurs rigidités et leurs fractions volumiques).

5.5.1.2 Problème d'ESHELBY de l'inclusion équivalente

On considère une matrice infinie élastique, de module d'élasticité C^m perturbée localement par une inclusion élastique de forme ellipsoïdale. La figure 5.30 schématise le problème étudié. On considère que l'inclusion subit une transformation telle que, si elle était isolée de la matrice, elle présenterait une déformation uniforme ε^l libre de contrainte. Cependant, l'inclusion est entourée par la matrice qui va entraver sa déformation. La matrice réagit à la contrainte en se déformant et il s'établit un état d'équilibre. La déformation résultante dans l'inclusion, ε^r est homogène et d'après ESHELBY [143], on peut écrire :

$$\sigma^r = C^m : (\varepsilon^r - \varepsilon^l) \quad (5.11)$$

$$\varepsilon^r = E_{Esh} : \varepsilon^l \quad (5.12)$$

où E_{Esh} est le tenseur d'ESHELBY, tenseur d'ordre 4 qui dépend de la forme de l'inclusion, de son orientation et des tenseurs des modules d'élasticité de la matrice et de l'inclusion. Les composantes du tenseur d'ESHELBY peuvent être trouvées dans l'ouvrage de MURA [144] par exemple.

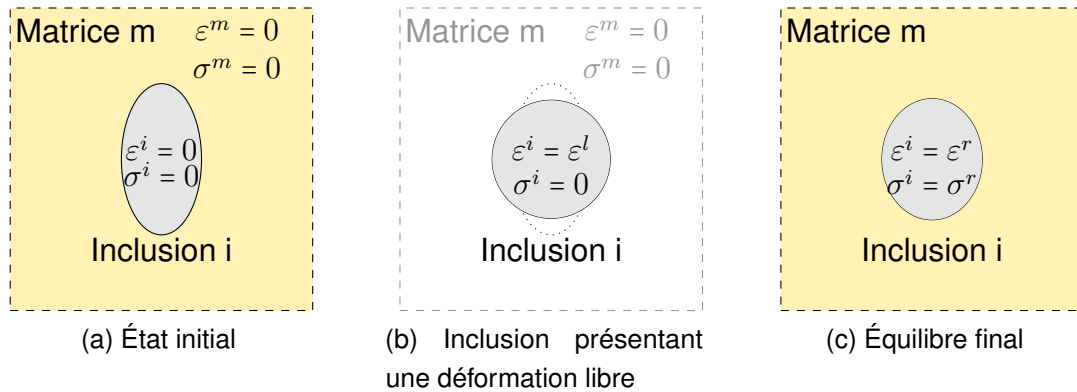


FIGURE 5.30 – Schématisation du problème d'ESHELBY

ESHELBY a ensuite montré l'équivalence qui existe entre une inclusion hétérogène (présentant une rigidité C^r différente de la matrice, et sans déformation provoquée par la transformation) et une inclusion homogène de même forme, noyées toutes les deux dans une matrice infinie (voir FIG. 5.31). Les deux systèmes subissant une déformation $\bar{\varepsilon}$ à l'infini, la déformation libre ε^l doit être telle que les deux systèmes présentent les mêmes champs de contraintes et de déformations, ce qui donne l'équation suivante :

$$\sigma^r = C^m : (\bar{\varepsilon} + \varepsilon^r - \varepsilon^l) = C^r : (\bar{\varepsilon} + \varepsilon^r) \quad (5.13)$$

Ce qui, combiné à l'équation (5.12), donne le lien entre la déformation libre ε^l et la déformation appliquée $\bar{\varepsilon}$:

$$-(C^m + (C^r - C^m)E_{Esh}) : \varepsilon^l = (C^r - C^m) : \bar{\varepsilon} \quad (5.14)$$

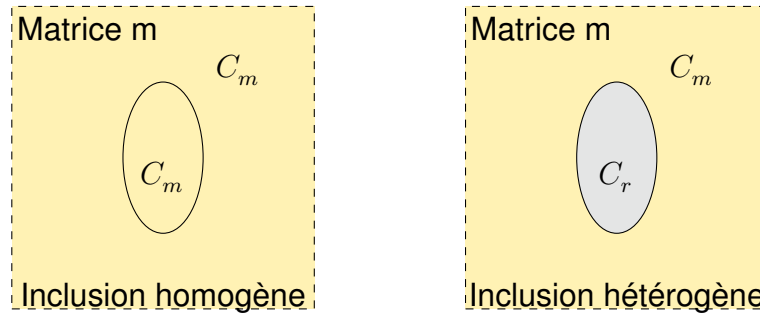


FIGURE 5.31 – Principe d'ESHELBY de l'inclusion équivalente

ou encore :

$$\varepsilon^l = [C^m - (C^m - C^r)E_{Esh}]^{-1} : (C^m - C) : \bar{\varepsilon} \quad (5.15)$$

5.5.1.3 Modèle d'ESHELBY en solution diluée

Dans le modèle d'ESHELBY [143], on considère une matrice dans laquelle sont incluses différentes hétérogénéités. Chaque phase joue le rôle d'une inclusion hétérogène dans un milieu infini (ayant les propriétés de la matrice), indépendamment des autres phases. Pour qu'il n'y ait aucune interaction entre les renforts, il est nécessaire qu'ils soient suffisamment distants les uns des autres, d'où le nom de solution diluée.

5.5.2 Modèle de MORI-TANAKA

Le modèle de MORI-TANAKA est basé sur le problème de l'inclusion d'ESHELBY pour prédire un champ de contrainte élastique dans et autour d'une particule ellipsoïdale dans une matrice infinie, la différence étant que l'on considère une fraction non infinitésimale d'inclusions noyées dans un milieu environnant. En 1973, MORI et TANAKA [84] ont soumis un modèle de calcul de la contrainte interne moyenne de la matrice d'un matériau contenant une fraction volumique d'inclusions. Ils montrent que la contrainte moyenne dans la matrice, différente de celle de la contrainte appliquée, est uniforme dans tout le matériau. Pour satisfaire les conditions d'équilibre, la moyenne sur l'ensemble du volume du composite, a été égale à la contrainte appliquée. Plusieurs auteurs, comme WENG [145] en 1984 ou BENVENISTE [146] en 1987 ou encore NEMAT-NASSER [147] et BERRYMAN et BERGE [148], en 1996, ont ensuite publié une interprétation claire de ce modèle.

5.5.3 Modèle de HALPIN-TSAI

Les équations de HALPIN-TSAI [85] sont basées sur la reformulation par HILL [149, 150], pour un matériau comportant des inclusions ellipsoïdales, du schéma auto cohérent proposé par HERSHEY [151] pour un matériau polycristallin. Les équations de HALPIN et TSAI sont une forme analytique plus simple, et dont l'utilisation a été étendue

à des formes de renforts variées. Le modèle de HALPIN-TSAI [85] est formulé ainsi :

$$E_c = \frac{1 + \zeta \eta \phi_r}{1 - \eta \phi_r} E_m \quad (5.16)$$

où E_c est le module élastique du composite, E_m est le module élastique de la matrice et ϕ_r la fraction volumique de renfort. η est donné par :

$$\eta = \frac{\frac{E_r}{E_m} - 1}{\frac{E_r}{E_m} + \zeta} \quad (5.17)$$

où E_r est le module élastique du renfort.

ζ est un paramètre de forme du renfort, dépendant de son facteur de forme s^{12} et de son orientation.

En comparant les valeurs modélisées à partir du modèle de HALPIN-TSAI à des calculs par éléments finis, ASHTON et coll. [86] ont déterminé que prendre la valeur $2\frac{L}{d}$ pour ζ_{\parallel} , le paramètre de forme dans la direction longitudinale, permet d'obtenir une valeur acceptable du module longitudinal (avec L et d les grandeurs caractéristiques des renforts ainsi que représenté FIG. 5.32). Ces auteurs remarquent que le module transverse est relativement indépendant du facteur de forme des renforts et que ζ_{\perp} , le paramètre de forme dans la direction transverse, peut alors être approximé par 2.

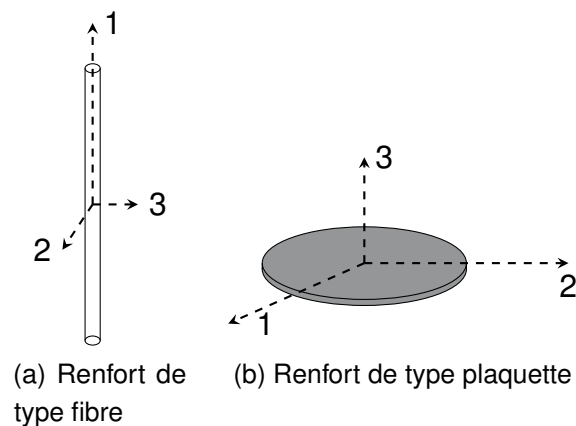


FIGURE 5.32 – Représentation schématique d'une fibre et d'un feuillet

Les valeurs de ζ pour des renforts de type fibre ou de type feuillet, résumées par FORNES et PAUL [87], sont données dans le tableau 5.4.

5.5.4 Modèles modifiés

Dans un premier temps, les modèles de MORI-TANAKA et de HALPIN-TSAI ont été utilisés tels quels pour les nanocomposites. FORNES et PAUL [87], par exemple, ont utilisé les modèles de HALPIN-TSAI et de MORI-TANAKA pour évaluer le renforcement apporté par des silicates lamellaires à une matrice PA 6. Pour une morphologie exfoliée, leurs

12. Le facteur de forme d'une plaquette est le quotient de son diamètre L sur son épaisseur d, celui d'une fibre est le quotient de sa longueur L sur son diamètre d etc.

Tableau 5.4 – Valeurs du paramètre de forme ζ en fonction de la direction de chargement et du type de renfort, pour le modèle de HALPIN-TSAI, d'après FORNES et PAUL [87]

Direction de la charge appliquée ^a	Modèle de HALPIN-TSAI		Paramètre de forme ζ ^b	
	Fibres	Feuillets	Fibres	Feuillets
1	$E_{11} = E_{\parallel}$	$E_{11} = E_{\parallel}$	$\zeta_{\parallel} = 2\frac{L}{d}$	$\zeta_{\parallel} = 2\frac{L}{d}$
2	$E_{22} = E_{\perp}$	$E_{22} = E_{\parallel}$	$\zeta_{\parallel} = 2$	$\zeta_{\parallel} = 2\frac{L}{d}$
3	$E_{33} = E_{\perp}$	$E_{33} = E_{\perp}$	$\zeta_{\perp} = 2$	$\zeta_{\perp} = 2$

^a Les directions sont représentées FIG. 5.32

^b L est la longueur de la fibre, ou le diamètre du feuillet
d est le diamètre de la fibre ou l'épaisseur du feuillet

données expérimentales sont légèrement sur-estimées par le modèle de HALPIN-TSAI et sous-estimées par le modèle de de MORI-TANAKA. Par contre, pour une morphologie non totalement exfoliée, leurs données expérimentales sont comprises entre les estimations obtenues avec le modèle de HALPIN-TSAI pour une morphologie intercalée avec une et deux plaquettes par empilement. KALAITZIDOU et coll. [152] ont comparé leurs résultats expérimentaux pour des nanocomposites à matrice polypropylène à ceux obtenus avec les modèles de HALPIN-TSAI et de TANDON-WENG [153]. Ils estiment qu'il y a un bon accord entre les modèles utilisés et les données expérimentales, pour des taux de renfort faibles. Cependant, ils remarquent que les modèles surestiment le module élastique lorsque le taux de renfort augmente, ce qu'ils expliquent notamment par l'agrégation des particules, non prise en compte dans les modèles théoriques, et qui se produit pour des taux de charges plus élevés.

Puis, étant donné que les propriétés des nanocomposites dépendent fortement de leur microstructure, divers modèles modifiés ont été mis au point pour prendre en compte la microstructure réelle des nanocomposites, comme par exemple dans la publication de BRUNE et BICERANO [154] où les effets d'une exfoliation incomplète et de défauts d'alignements de feuillets nanométriques d'argile sur les propriétés mécaniques de nanocomposites sont étudiés. La situation idéale pour obtenir une rigidité maximale correspond à une exfoliation totale. Cependant, cette condition n'étant généralement pas atteinte [155], il est plus commun d'obtenir des nanocomposites présentant une exfoliation et une intercalation partielles ainsi que cela a été évoqué section 5.1. LUO et DANIEL [103], partant de cette constatation, ont développé un matériau modèle à trois phases : la matrice, les feuillets exfoliés, et les empilement de feuillets intercalés. Leur matériau modèle présente une distribution quasiment uniforme, et une orientation aléatoire des renforts. Leur modélisation (cf. FIG. 5.33) s'effectue en 2 étapes : la méthode de MORI-TANAKA est utilisée en prenant en compte la matrice et les feuillets exfoliés pour déterminer le tenseur de rigidité d'une matrice équivalente. Ensuite, les propriétés élastiques des particules constituées de feuillets intercalés supposés

parallèles sont calculées à partir de la loi des mélanges puis la méthode de MORI-TANAKA est appliquée à cette matrice équivalente renforcée de particules équivalentes constituées des feuillets intercalés. Le tenseur équivalent des rigidités du composite, C^* ,

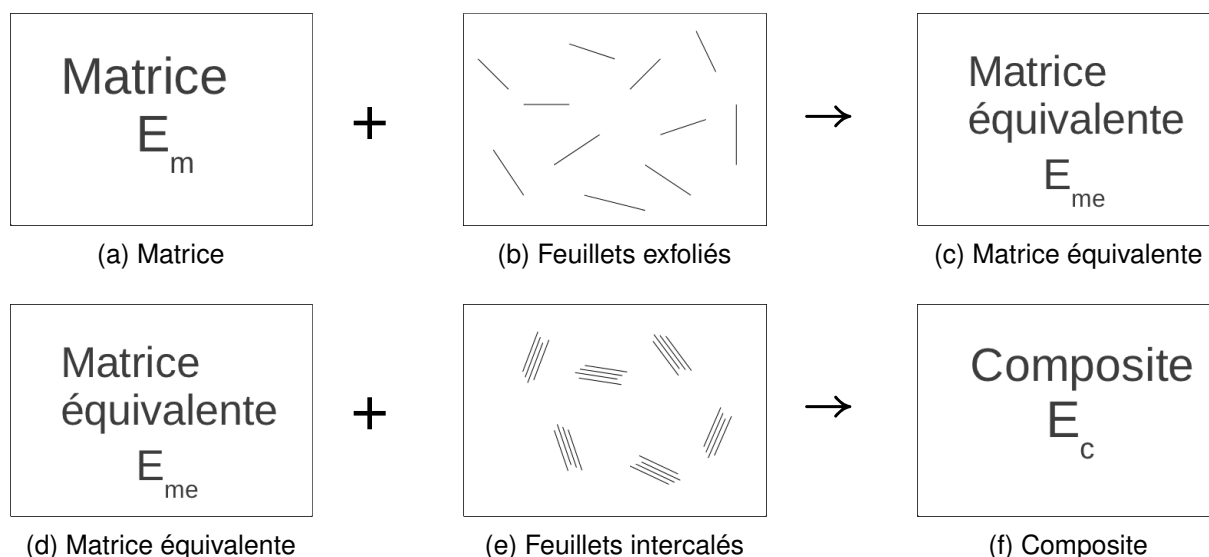


FIGURE 5.33 – Représentation schématique de la modélisation en deux étapes

utilisé par LUO et DANIEL est adapté de l'interprétation de BENVENISTE [146] :

$$C^* = C_m + \phi_r \{ (C_r - C_m) A \} \quad (5.18)$$

où C_m est le tenseur des rigidités de la matrice, C_r le tenseur des rigidités du renfort et ϕ_r la fraction volumique de renfort.

LUO et DANIEL [103] ont appliqué ce modèle à deux résines époxydes renforcées de montmorillonite Cloisite[®] 30B. La microstructure des nanocomposites obtenus est étudiée par microscopie électronique en transmission. Les valeurs de la rigidité obtenues par modélisation sont comparées aux valeurs mesurées par des essais de traction uniaxiale. Les valeurs modélisées étant, d'après les auteurs, très proches des valeurs expérimentales (cf. FIG. 5.34) (si leur modèle est correct, leurs valeurs expérimentales coïncident avec un taux d'exfoliation de 20% pour des taux massique de renfort inférieurs à 10%, et avec un taux d'exfoliation compris entre 0 et 20%, à 10% en masse de renfort), ces auteurs ont jugé raisonnable d'utiliser ce modèle, qui prend en compte à la fois les feuillets intercalés et les feuillets exfoliés, afin de mieux appréhender les effets, sur la rigidité du matériau, des différents paramètres caractérisant le matériau. Ils ont ainsi évalué l'influence des différents paramètres, en faisant varier un des paramètres, les autres étant tenus constants. Les principaux résultats sont résumés ci-dessous :

Influence du taux d'exfoliation – la rigidité du matériau est d'autant plus importante que le taux de feuillets exfoliés est élevé (cf. FIG. 5.34). Cependant, le facteur de forme élevé des feuillets limite la quantité de feuillets qui peuvent être exfoliés dans le cas où la distribution des feuillets est homogène et leur orientation aléatoire

car la fraction volumique de feuillets exfoliés a pour limite supérieure l'inverse du facteur de forme des feuillets (cf. EQ. (5.19)) ;

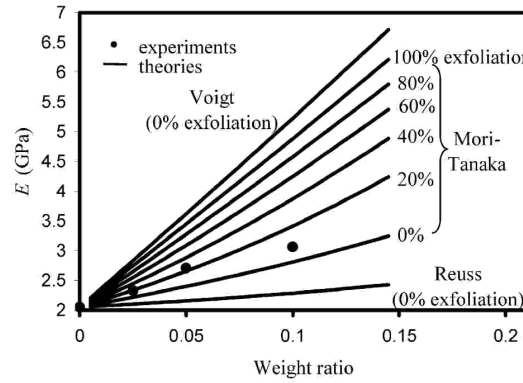


FIGURE 5.34 – Module de YOUNG du nanocomposite époxyde/montmorillonite en fonction de la fraction massique de nanoparticules, pour différents taux d'exfoliation, d'après LUO et DANIEL [103]

Influence du facteur de forme des nanoparticules – plus le facteur de forme des feuillets est élevé, plus la rigidité du matériau est importante (cf. FIG. 5.35). Cependant, plus le facteur de forme des feuillets est important, plus la fraction volumique maximale de feuillets exfoliés sera basse (cf. EQ. (5.19)) ;

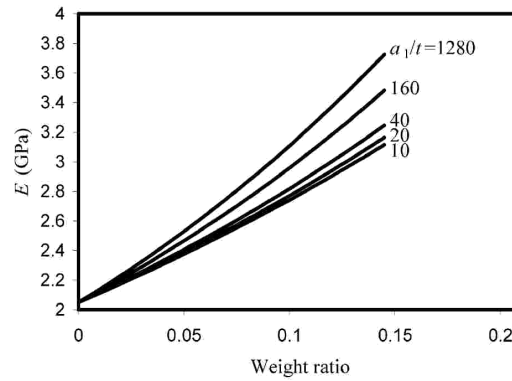


FIGURE 5.35 – Module de YOUNG du nanocomposite époxyde/montmorillonite en fonction de la fraction massique de nanoparticules, pour différents facteurs de forme ($\frac{a_1}{t}$), d'après LUO et DANIEL [103]

Influence du module de la matrice – plus la rigidité de la matrice est basse, plus le rapport du module élastique du matériau nanocomposite sur le module élastique de la matrice est élevé (cf. FIG. 5.36).

LUO et DANIEL considèrent que, pour une distribution aléatoire et une distribution quasi-uniforme de feuillets exfoliés, chaque plaquette d'épaisseur d , orientée aléatoirement, doit occuper un volume proportionnel au cube de sa plus grande dimension L . Par conséquent, la limite supérieure de la fraction volumique de feuillets exfoliés V_e est de

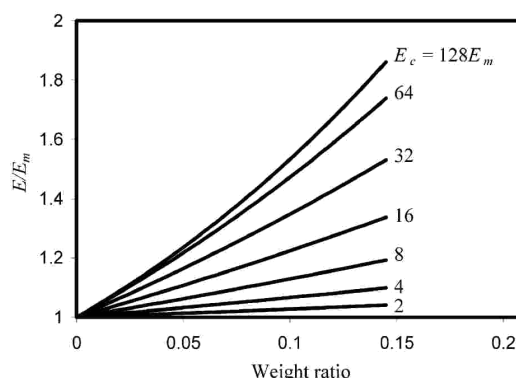


FIGURE 5.36 – Évolution du quotient du module de YOUNG du composite époxyde / montmorillonite sur le module de la matrice ($\frac{E}{E_m}$) en fonction de la fraction massique de nanoparticules, pour différents rapports des modules de la charge et de la matrice ($\frac{E_c}{E_m}$), d'après LUO et DANIEL [103]

l'ordre de :

$$V_e \leq \frac{dL^2}{L^3} = \frac{d}{L} \quad (5.19)$$

Ces auteurs estiment donc que, dans le cas de particules orientées aléatoirement avec une distribution quasi uniforme, l'inverse du facteur de forme est la limite supérieure à la fraction volumique de feuillet exfoliés. Ils ne prennent pas en compte une éventuelle diminution du taux d'exfoliation lorsque le taux de charge augmente, ce qui pourrait pourtant sembler l'étape suivante logique de leur raisonnement, étant donné que les limitations spatiales vont être d'autant plus importantes que le taux de renfort croît. Ceci peut être considéré comme une limitation de leur modèle lorsque l'on compare le comportement modélisé aux données expérimentales présentant souvent une non linéarité du quotient du module élastique du nanocomposite sur le module élastique de la matrice, en fonction du taux de charge. Par exemple, dans une publication plus récente sur le comportement thermique et mécanique de composites époxyde/montmorillonite, YASMIN, LUO et Daniel [156] ont obtenu des résultats confirmant l'augmentation du module élastique du composite en fonction du taux de renfort¹³ tout en constatant que la rigidification est moindre lorsque le taux de renfort augmente (cf. FIG. 5.37). Ils attribuent cela à la formation inévitable d'agrégats lorsque le taux de renfort augmente, ce qu'ils confirment par une observation de faciès de rupture au microscope électronique à balayage. Cette allure non linéaire est aussi constatée par CHAVARRIA et PAUL [157] dans leur étude comparative de nanocomposites de PA 6 et de PA 6,6 renforcés de montmorillonite. La figure 5.38 montre l'évolution du module élastique en fonction du taux de charge pour les deux nanocomposites de PA. L'ajout de montmorillonite dans les matrices PA entraîne une augmentation du module élastique, augmentation qui est plus importante dans le cas du PA 6 que dans celui du PA 6,6. La différence de module entre les deux nanocomposites s'accroît d'autant plus que le taux de renfort

13. Où Nanomer I.28E est une montmorillonite organomodifiée avec un ion octadecyl triméthyl ammonium.

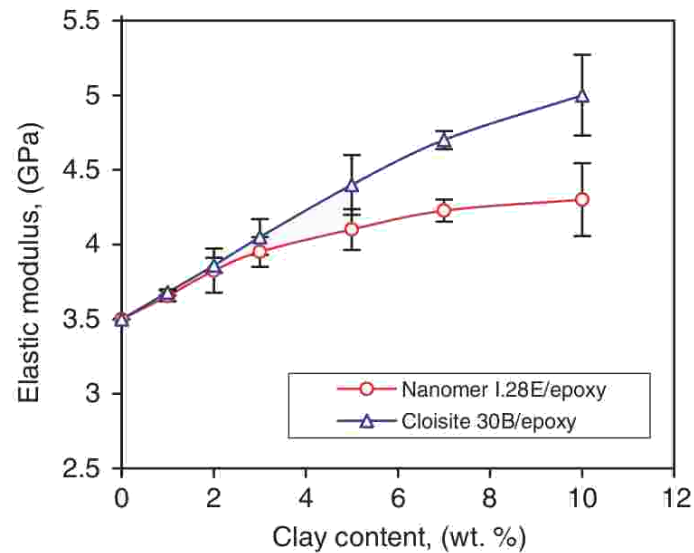


FIGURE 5.37 – Évolution du module de YOUNG en fonction du taux de charge pour deux nanocomposites époxyde/montmorillonite, d'après YASMIN et coll. [156]

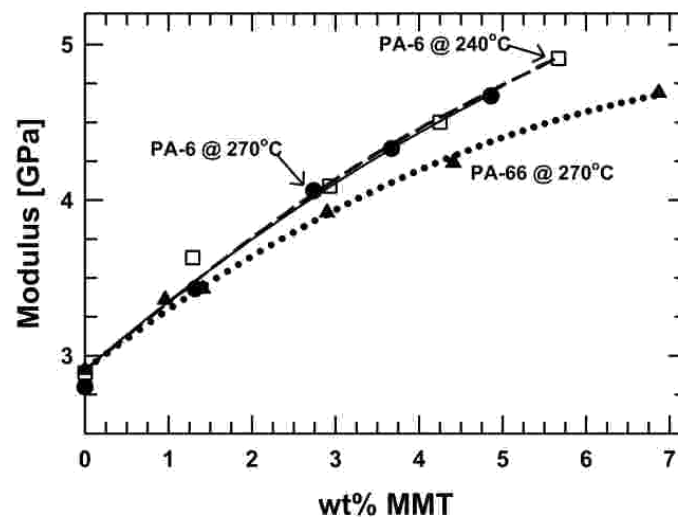


FIGURE 5.38 – Évolution du module de YOUNG en fonction du taux de charge pour deux nanocomposites (PA-6 et PA-66) renforcés de montmorillonite, d'après CHAVARRIA et PAUL [157]

augmente. Cette augmentation non linéaire du module dans le cas du nanocomposite PA 6,6 est imputée par CHAVARRIA et PAUL à une moindre capacité du PA 6,6 à exfolier la montmorillonite, comparativement au PA 6. Ces auteurs font l'hypothèse que pour le PA 6,6, la capacité à exfolier diminue lorsque le taux de renfort augmente. Ce qu'ils confirment par une analyse des particules par traitement logiciel de micrographies obtenus par microscopie électronique en transmission. Les modèles de MORI-TANAKA et HALPIN-TSAI prédisent de façon satisfaisante le module élastique des composites PA-6 et PA-66, mais seulement jusqu'à un certain taux de renfort, à partir duquel se manifeste la non linéarité, dans le cas du PA-66.

YUNG et coll. [158], en se basant sur le même type de morphologie réelle que LUO

et DANIEL (plaquettes exfoliées, plaquettes intercalées et matrice), ont utilisé un modèle de HALPIN-TSAI modifié pour prédire la rigidité d'un composite époxyde/montmorillonite. Une étude de l'impact de différents paramètres sur les propriétés du nanocomposite a également été effectuée. Leurs observations sont identiques à celles de LUO et DANIEL. Cependant, eux non plus ne prennent pas en considération le fait que le taux d'exfoliation puisse dépendre de la fraction de renfort. ZARE-SHAHABADI et coll. [159] ont repris cette idée de LUO et DANIEL d'un matériau modèle à trois phases et à deux étapes de modélisation. Cependant, ils ont utilisé la méthode de HALPIN-TSAI, comme YUNG et coll. [158], pour prédire le module élastique de nanocomposites renforcés de silicates lamellaires. L'originalité de leur démarche est de considérer que le taux d'exfoliation est dépendant du taux de renfort. Ils sont partis de la constatation que le taux d'exfoliation dépend de nombreux paramètres, tels que la nature de la matrice, la nature du traitement des nanoparticules, le procédé de fabrication etc. Mais ils se sont intéressés au seul paramètre qui peut intervenir quantitativement dans le modèle d'homogénéisation utilisé, à savoir le taux de renfort. Pour étayer leur hypothèse de départ, ils citent les travaux de BUR et coll. [160], ainsi que de YOO et PAUL [161], confirmant la dépendance du taux d'exfoliation au taux de renfort. En effet, BUR et coll. ont mesuré l'ampleur de l'exfoliation dans des nanocomposites polymère/nanoparticules, au cours du procédé de mise en œuvre par des méthodes diélectriques. Ils ont montré la corrélation entre l'ampleur de l'exfoliation (obtenu par des mesures diélectriques) et la fraction volumique d'agrégats (obtenue par des mesures optiques de transmission de la lumière) (cf. FIG. 5.39). Le trait en pointillé est l'extrapolation linéaire obtenue à partir des valeurs expérimentales. L'ampleur de l'exfoliation est d'autant plus faible que le volume d'agrégat est élevé. Il

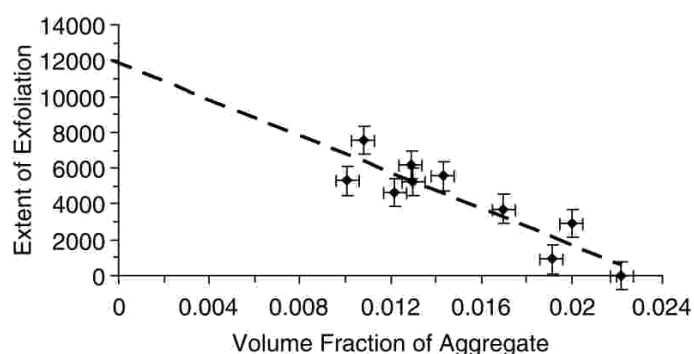


FIGURE 5.39 – Ampleur de l'exfoliation en fonction de la fraction volumique d'agrégats, d'après BUR et coll. [160]

convient donc de se demander si l'ampleur de l'exfoliation est influencée directement ou indirectement par le taux de renfort. Ainsi, YOO et PAUL obtiennent une diminution de la fraction de plaquettes individuelles (qui est proportionnelle au taux d'exfoliation) lorsque le taux de renfort augmente, pour une matrice polyamide renforcée de trois différents types de nanocharges (cf. FIG. 5.40). L'interprétation de ZARE-SHAHABADI et coll. du travail de YOO et DANIEL peut être discutée. En effet, ils considèrent que les droites de regression qui sont tirées des valeurs expérimentales donnent des tendances

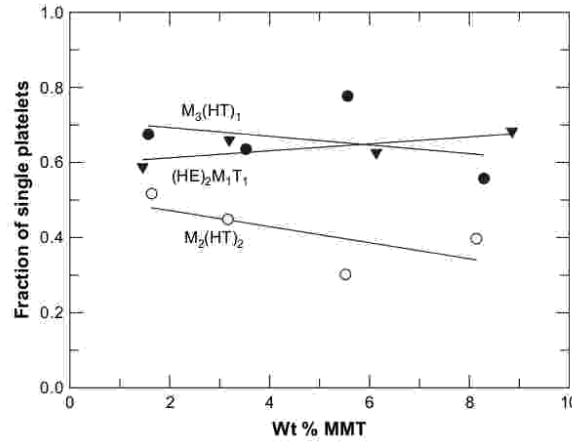


FIGURE 5.40 – Fraction de plaquettes individuelles, en fonction du taux de renfort, pour trois types de montmorillonite, d'après YOO et PAUL [161]

auxquelles se fier. Or, l'une des montmorillonites testées ($(HE)_2M_1T_1$) ne semble pas suivre la même tendance que les deux autres.

ZARE-SHAHABADI et coll. donnent aussi diverses raisons à la dépendance du taux d'exfoliation au taux de renfort :

l'augmentation de la limitation spatiale avec l'ajout de renforts – en augmentant le taux de renfort dans la matrice, les particules de renfort vont provoquer une limitation spatiale à une meilleure dispersion et exfoliation ;

la diminution de l'énergie moyenne avec l'ajout de renfort – si une quantité donnée d'énergie est utilisée pour un même procédé de fabrication d'un nanocomposite avec différents taux de renfort, alors la quantité moyenne d'énergie pour disperser chaque plaquette de silicate dans la matrice diminue lorsque le taux de renfort augmente.

Ces auteurs estiment donc nécessaire de supposer que le taux d'exfoliation r_e est fonction de la fraction volumique de renfort ϕ_r :

$$r_e = f(\phi_r) \quad (5.20)$$

De plus, une fonction affine f , avec une pente négative, est utilisée, ce qui est, d'après ces auteurs, en accord avec les résultats expérimentaux de BUR et coll. [160] :

$$f(\phi_r) = \begin{cases} r_{e0} - m\phi_r & \phi_r \leq \frac{r_{e0}}{m} \\ 0 & \frac{r_{e0}}{m} \leq \phi_r \end{cases} \quad (5.21)$$

r_{e0} , ainsi que ces auteurs le définissent, est le taux d'exfoliation initial, à de très faibles concentrations de renforts, et m est le facteur de réduction d'exfoliation avec l'augmentation du taux de renfort.

La réduction du taux d'exfoliation se produit lorsque le taux de renfort augmente, jusqu'à atteindre la valeur de $\frac{r_{e0}}{m}$, étape où l'intercalation est considérée comme complète. Après quoi, pour des fractions volumiques de renfort supérieures, le taux d'exfoliation

est nul. La fraction volumique de feuillets intercalés, ϕ_i et la fraction volumique de feuillets exfoliés ϕ_e , sont définies à partir de la fraction volumique de renfort ϕ_r et du taux d'exfoliation r_e :

$$\phi_e = \phi_r \cdot r_e \quad (5.22)$$

$$\phi_i = \phi_r \cdot (1 - r_e) \quad (5.23)$$

L'application du modèle de HALPIN-TSAI suivant le modèle en deux étapes décrit par LUO et DANIEL [103] (voir FIG. 5.33) permet d'exprimer le module élastique de la matrice équivalente E_{me} :

$$E_{me} = \frac{1 + \zeta_e \eta_e \phi_e}{1 - \eta_e \phi_e} E_m \quad (5.24)$$

où ζ_e est le paramètre de forme des feuillets exfoliés et s'exprime comme le quotient de la longueur des feuillets, L , sur leur épaisseur d_s :

$$\zeta_e = \frac{L}{d_s} \quad (5.25)$$

et où η_e s'exprime en fonction du module élastique du renfort E_r et du module élastique de la matrice, E_m :

$$\eta_e = \frac{\frac{E_r}{E_m} - 1}{\frac{E_r}{E_m} + \zeta_e} \quad (5.26)$$

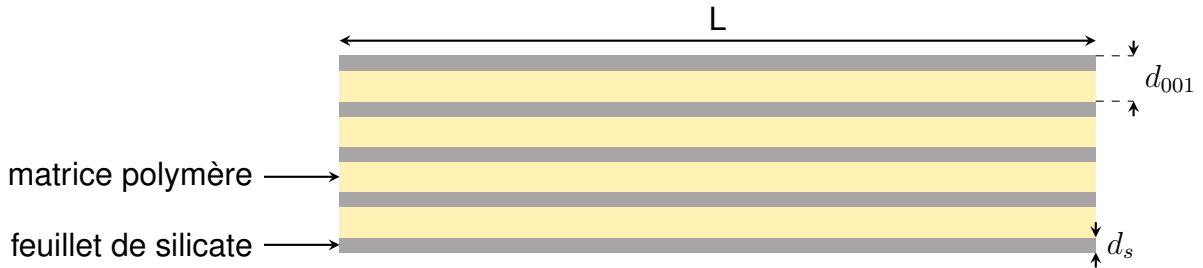


FIGURE 5.41 – Représentation schématique d'un empilement de feuillets intercalés de silicates lamellaires, d'après ZARE-SHAHABADI et coll. [159]

En faisant l'hypothèse qu'un empilement de feuillets de silicates constitue une particule équivalente, dont une représentation schématique est donnée FIG. 5.41, son module élastique E_p est calculé à partir du module élastique du renfort E_r et du module élastique de la matrice, E_m ainsi que de la fraction volumique de renfort dans la particule équivalente ϕ_{rp} par la loi des mélanges (borne de VOIGT) :

$$E_p = \phi_{rp} E_r + (1 - \phi_{rp}) E_m \quad (5.27)$$

La fraction volumique de renfort dans la particule équivalente ϕ_{rp} peut être calculée à partir de l'expression suivante :

$$\phi_{rp} = \frac{N d_s}{(N - 1) d_{001} + d_s} \quad (5.28)$$

où N est le nombre de feuillets de silicates dans l'empilement constituant la particule équivalente, où d_s est l'épaisseur d'un feuillet de silicate et où d_{001} est l'espace interfoliaire. La fraction volumique de particules équivalentes constituées des empilements de feuillets intercalés ϕ_p est donnée par :

$$\phi_p = \frac{\phi_i}{\phi_{rp}} = \frac{[(N-1)d_{001} + d_s](1-r_e)\phi_r}{Nd_s} \quad (5.29)$$

Connaissant la fraction volumique de particules équivalentes ainsi que le module élastiques de celles-ci, ces auteurs ont ensuite appliqué le modèle de HALPIN-TSAI à la matrice équivalente, dont le module est donné EQ.(5.24), renforcée de particules équivalentes. Le module élastique E_c du composite en résultant est donné par :

$$E_c = \frac{1 + \zeta_p \eta_p \phi_p}{1 - \eta_p \phi_p} E_{me} \quad (5.30)$$

où ζ_p est le paramètre de forme d'une particule équivalente, s'exprimant en fonction de la longueur L des feuillets, du nombre N de feuillets empilés dans la particule équivalente, de l'épaisseur d_s d'un feuillet et de la distance interfoliaire d_{001} selon l'équation :

$$\zeta_p = \frac{L}{(N-1)d_{001} + d_s} \quad (5.31)$$

et où η_p s'exprime en fonction du module élastique de la particule équivalente E_p et du module élastique de la matrice équivalente E_{me} :

$$\eta_p = \frac{\frac{E_p}{E_{me}} - 1}{\frac{E_p}{E_{me}} + \zeta_p} \quad (5.32)$$

ZARE-SHAHABADI et coll. ont étudié l'influence des paramètres N et r_e sur le rapport des modules élastiques du composite et de la matrice en fonction du taux de renfort (voir FIG. 5.42), pour des taux d'exfoliation variant entre 0% (intercalation totale) et 100% (exfoliation totale), sans faire varier le taux d'exfoliation en fonction du taux de renfort, ce qui permet de compléter les observations faites précédemment par LUO et DANIEL [103] ainsi que par YUNG et coll. [158] sur l'influence des différents paramètres. Leurs observations sur l'influence du taux d'exfoliation ne diffèrent pas de celles faites par LUO et DANIEL et par YUNG et coll. : plus le taux d'exfoliation est élevé, plus le module élastique du composite est élevé, par rapport à celui de la matrice seule. L'information supplémentaire concerne donc l'influence du nombre N de feuillets empilés formant les particules élémentaires. Car même si YUNG et coll. font intervenir le nombre N de feuillets empilés dans leur représentation de la particule équivalente, ils n'étudient pas son influence sur le module élastique modélisé. Pour un taux d'intercalation non nul ($r_e \neq 100\%$), il est préférable d'avoir une valeur de N la plus faible possible (l'idéal étant bien sûr $N = 1$, pour une exfoliation complète) pour que le rapport des modules élastiques du composite et de la matrice soit le plus élevé possible. En effet, plus N est élevé, plus le rapport des modules élastiques du composite et de la matrice diminue lorsque le le taux d'intercalation augmente (i.e. lorsque le taux d'exfoliation diminue).

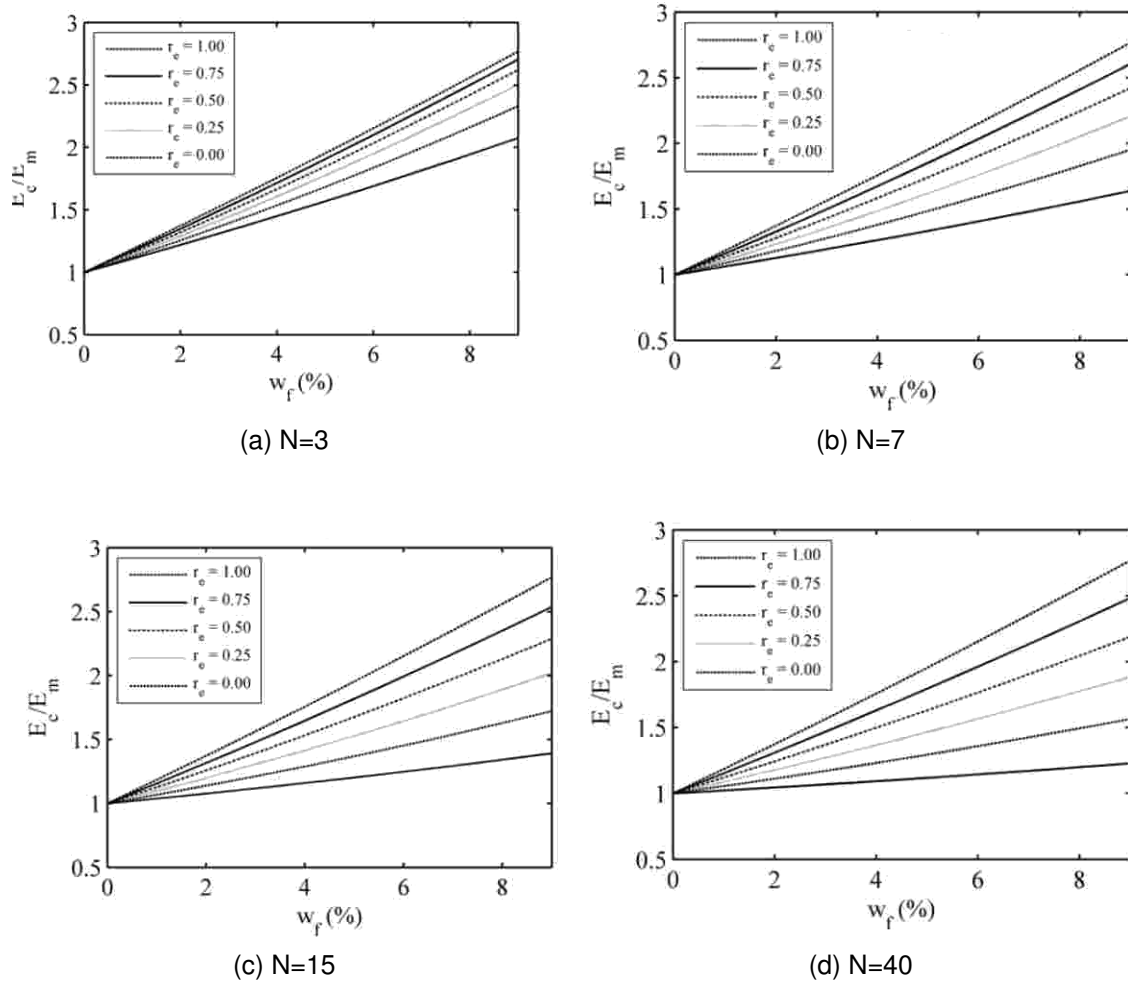


FIGURE 5.42 – Quotient des modules élastiques du composite et de la matrice en fonction de la fraction massique de renfort, pour différentes valeurs de N , et différents taux d'exfoliation r_e , d'après ZARE-SHAHABADI et coll. [159]

La figure 5.43 reprenant une partie des données de ZARE-SHAHABADI et coll., permet de visualiser plus facilement l'impact de N . Son influence sur le rapport des modules élastiques du composite et de la matrice se fait majoritairement sentir jusqu'à une certaine valeur de N (aux alentours de 15), après quoi la diminution du-dit rapport devient vraiment négligeable. Mais comparé à l'influence des autres paramètres vus précédemment (taux d'exfoliation, facteur de forme, module de la matrice), l'impact de N reste faible (environ 5% de diminution du rapport des modules, pour N variant entre 3 et 15). Ces auteurs s'intéressent ensuite aux estimations obtenues en considérant le taux d'exfoliation r_e comme une fonction linéaire du taux de renfort ϕ_r (cf. EQ.(5.21)). Les estimations obtenues, pour différentes fonctions et différentes valeurs de N sont données FIG. 5.44. Le taux d'exfoliation variant avec le taux de renfort conduit à un quotient des modules élastiques du composite et de la matrice variant non linéairement avec le taux de renfort et présentant une courbure qui augmente avec le facteur de réduction d'exfoliation et avec N . Cette variation non linéaire du rapport des modules élastiques du composite et de la matrice avec le taux de renfort correspond bien à l'allure

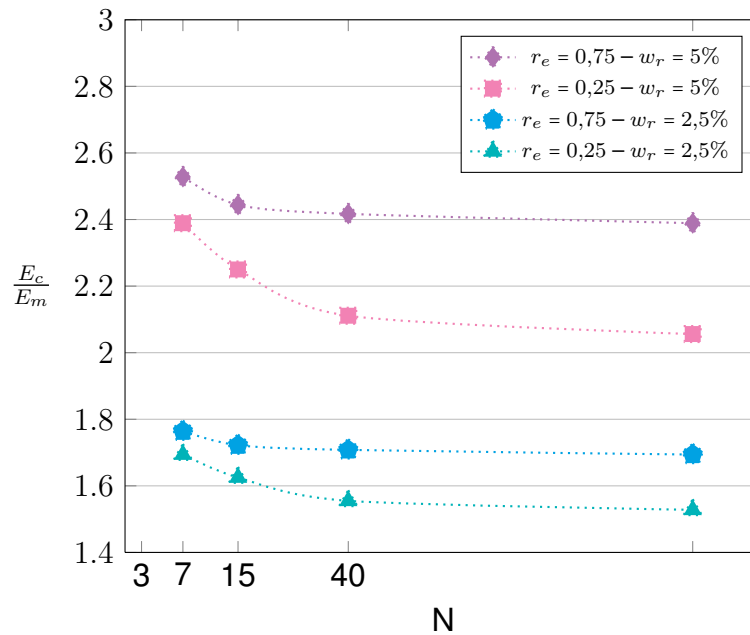


FIGURE 5.43 – Influence du nombre de feuillets N empilés dans une particule élémentaire, sur le rapport des modules élastiques, pour différents taux massiques de renfort w_r et différents taux d'exfoliation r_e , d'après les données de ZARE-SHAHABADI et coll. [159]

attendue par ZARE-SHAHABADI et coll. qui s'emploient donc à comparer les résultats de leur modèle d'homogénéisation aux résultats expérimentaux obtenus par d'autres chercheurs pour différentes matrices polymère renforcées de silicates lamellaires (cf. FIG. 5.45) :

- matrice polyamide amorphe (cf. FIG. 5.45a), d'après les travaux de YOO et PAUL [161] ;
- matrice polyamide 66 (cf. FIG. 5.45b), d'après les travaux de CHAVARRIA et PAUL [157] ;
- matrice poly(styrène-co-acrylonitrile) (cf. FIG. 5.45c), d'après les travaux de STRETZ et coll. [162] ;
- matrice époxyde (cf. FIG. 5.45d), d'après les travaux de YASMIN et coll. [156].

ZARE-SHAHABADI et coll. confirment que le modèle non modifié de HALPIN-TSAI surestime dans les quatre cas étudiés la rigidité des nanocomposites. Le modèle modifié faisant intervenir un taux d'exfoliation constant surestime lui aussi la rigidité, mais dans une moindre mesure. Cependant, aucun de ces deux modèles ne reproduit la non linéarité que présentent les données expérimentales considérées. ZARE-SHAHABADI et coll. estiment que c'est leur modèle modifié, avec taux d'exfoliation variant avec le taux de renfort, qui se rapproche le plus des données expérimentales. Ils identifient les paramètres r_{e0} et m (cf. EQ.(5.21)) par la méthode des moindres carrés. Ils considèrent que leur modèle, envisageant le taux d'exfoliation comme une fonction du taux de renfort, offre une très bonne description de la non linéarité des données expérimentales. Cependant, ZARE-SHAHABADI et coll. ne donnent pas d'interprétations aux valeurs

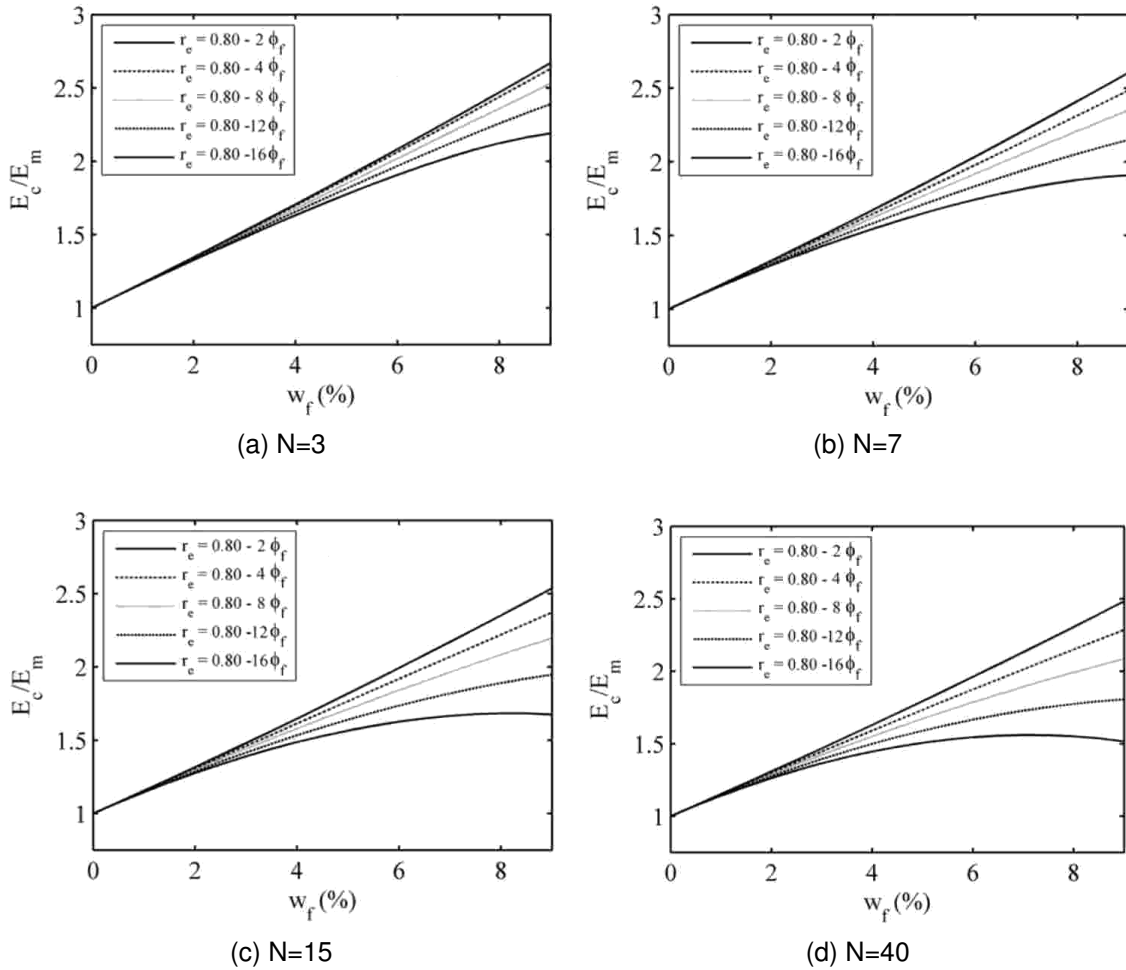


FIGURE 5.44 – Quotient des modules élastiques du composite et de la matrice en fonction de la fraction massique de renfort, pour différentes valeurs de N , et différentes fonctions linéaires du taux d'exfoliation r_e , d'après ZARE-SHAHABADI et coll. [159]

de r_{e0} et m et ne tentent pas de les relier à la morphologie des matériaux étudiés, ce qui est un frein à l'utilisation de tels modèles en tant qu'outils de prédiction de la rigidité. En reprenant les quatres cas expérimentaux étudiés, il est possible d'en tirer les paramètres r_{e0} , taux d'exfoliation initial, et $\frac{r_{e0}}{m}$, fraction volumique de renfort à partir de laquelle l'intercalation est complète, ainsi que l'inverse du facteur de forme $\frac{d_s}{L}$, qui est, d'après LUO et DANIEL [103], le taux d'exfoliation maximal théorique. (cf. TAB. 5.5). Le taux d'exfoliation initial, ainsi que défini par ZARE-SHAHABADI et coll., est le taux d'exfoliation maximal du matériau, atteint pour des taux de renfort proches de zéro. Lors de l'augmentation du taux de renfort, ce taux d'exfoliation diminue plus ou moins rapidement, jusqu'à devenir nul à partir d'une fraction volumique de renfort de $\frac{r_{e0}}{m}$. Ainsi, dans le cas d'une matrice polyamide amorphe, ou d'une matrice époxyde, le taux d'exfoliation initial, ainsi que défini par ZARE-SHAHABADI et coll., est d'environ 20%, tandis que pour une matrice poly(styrène-co-acrylonitrile) il est de l'ordre de 40% et pour une matrice polymide 66, il est de l'ordre de 65%. En comparant ces valeurs avec les

1. valeur estimée car données manquantes dans la publication de référence.

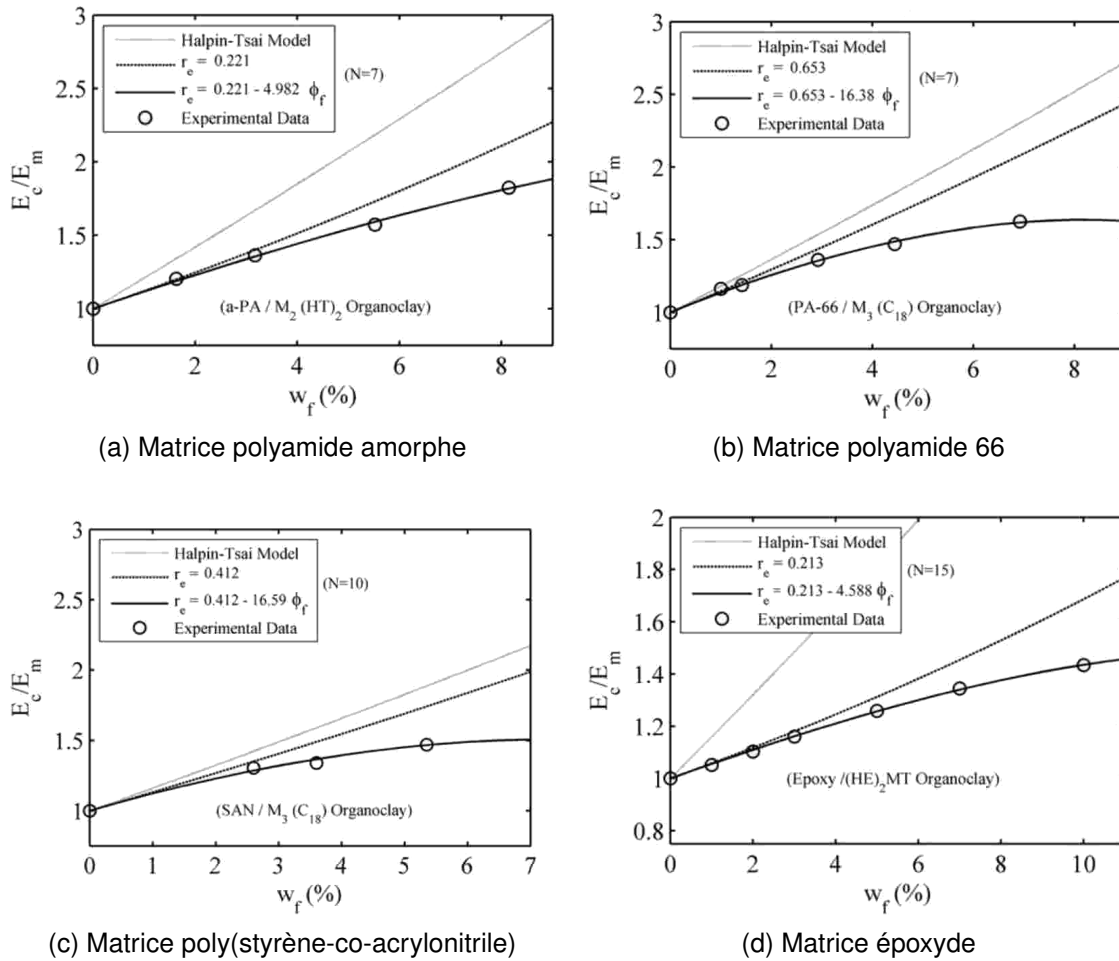


FIGURE 5.45 – Comparaison entre les modèles de HALPIN-TSAI non modifié, modifié avec taux d'exfoliation constant et modifié avec taux d'exfoliation variant avec le taux de renfort et des données expérimentales tirées de la littérature, d'après ZARE-SHAHABADI et coll. [159]

Tableau 5.5 – Paramètres des modèles modifiés de HALPIN-TSAI appliqués à quatre cas réels [156, 157, 161, 162]

Cas étudié	r_{e0} (%)	m	$\frac{r_{e0}}{m}$ (%)	$\frac{d_s}{L}$ (%)
a) (cf. 5.45a)	22,1	4,982	4,43	65,3
b) (cf. 5.45b)	65,3	16,38	3,99	98
c) (cf. 5.45c)	41,2	16,59	2,48	40
d) (cf. 5.45d)	21,3	4,588	4,64	96 ¹

taux d'exfoliation maximal théorique dépendant du facteur de forme des nanoparticules, on constate que seul le nanocomposite à matrice poly(styrène-co-acrylonitrile) présente un taux d'exfoliation initial très proche du taux d'exfoliation maximal. Dans les trois autres cas, le taux d'exfoliation initial est très inférieur au taux d'exfoliation théorique.

5.5. Modélisation du comportement mécanique des composites

Ce type de considération peut être utile afin de déterminer l'efficacité d'un procédé de fabrication de nanocomposite vis à vis de l'exfoliation de nanofeuillets.

Conclusions de la synthèse bibliographique et définition de la méthode de travail

Dans l'objectif de mettre au point une formulation de composite à matrice thermodurcissable incorporant des renforts permettant d'améliorer certaines propriétés mécaniques, l'étude bibliographique a permis de cibler plusieurs candidats. D'une part, l'ajout d'une phase élastomère apparaît comme une solution possible pour améliorer la ténacité d'une matrice thermodurcissable tandis que d'autre part, l'ajout de particules d'argiles lamellaires à morphologie en feuillet, telle la montmorillonite, ou à morphologie fibrillaire, telle la sépiolite, s'avère intéressant pour améliorer notamment la rigidité de la matrice. En outre, cette étude a aussi permis de mettre en lumière l'importance de la qualité de la dispersion des argiles organomodifiées dans la matrice, et de renseigner sur les procédés de mise en œuvre adaptés ainsi que sur les paramètres influençant le plus la qualité de la dispersion. La morphologie du composite apparaît ainsi être un élément clé. Cependant, les moyens de caractérisation de cette morphologie se limitent généralement à des observations locales par microscopie électronique à balayage ou en transmission et à des mesures de distances interlamellaires, par [DRX](#), dans le cas où il y a présence de particules de montmorillonite intercalées. D'un côté plus positif, l'utilisation de modèles d'homogénéisation adaptés émerge comme un outil approprié pour faire le lien entre le module élastique d'un composite et sa morphologie.

Suite au travail de recherche bibliographique, la méthode de l'étude a été définie. Les matériaux à étudier ont été sélectionnés et le travail expérimental à effectuer ainsi que les moyens techniques à mettre en œuvre ont été fixés. Dans un premier temps, nous avons décidé de nous intéresser à l'élaboration de composites à matrice thermodurcissable renforcée de montmorillonite, en faisant varier certains paramètres du procédé de dispersion. Les performances des matériaux obtenus ont été évaluées par [MEB](#) et [DRX](#) pour la morphologie, et par [analyse modale expérimentale \(AME\)](#) pour la rigidité. Une fois le procédé de fabrication établi, nous avons, dans un deuxième temps fabriqué et caractérisé les matériaux correspondant aux formulations à étudier puis nous avons analysé les résultats obtenus et évalué les performances des matériaux par des méthodes d'homogénéisation. Parallèlement, nous avons choisi d'évaluer la pertinence de l'utilisation de l'[AME](#) dans le cadre de notre étude en considérant la

précision des valeurs obtenues. Enfin, nous avons décidé que les formulations les plus intéressantes seront retenues pour la fabrication de prototypes renforcés de fibres de verre et que les performances de ceux-ci seront mesurées et examinées.

Deuxième partie

Matériaux, méthodes et développements expérimentaux

Chapitre 6

Matériaux utilisés

Sommaire

6.1	Résines thermodurcissables	99
6.1.1	Résine Enydyne® H 68372 TA	99
6.1.2	Résine Derakane Momentum™ 411-350	100
6.1.3	Résine Derakane® 8084	102
6.2	Silicates lamellaires	104
6.2.1	Cloisite® 30B	104
6.2.2	Sépiolite Pangel S9	105
6.3	Particules cœur-coquille d'élastomère (CSR)	105
6.3.1	Genioperl® P52	105
6.3.2	Paraloid EXL™ 2691	105

Ce chapitre décrit les matériaux utilisés pour la fabrication des différentes formulations de composites étudiés dans le cadre de ce travail de recherche : les résines thermodurcissables, les silicates lamellaires et les particules cœur-coquille.

6.1 Résines thermodurcissables

Trois types de résines ont été utilisées dans le cadre de cette étude : une résine polyester insaturé, qui est celle qui sert actuellement à fabriquer les matériaux composites de l'entreprise STIRAM, et deux résines époxyvinylester de même nature, l'une contenant un élastomère liquide. Le système catalytique utilisé pour ces trois résines est le même : l'amorceur est un peroxyde de méthyl éthyl cétone de type Luperox K1 et l'accélérateur est un sel de naphthénate de cobalt à 1% dans du styrène.

6.1.1 Résine Enydyne® H 68372 TA

La résine Enydyne® H 68372 TA est une résine polyester insaturé. Cette formulation est un mélange de résine au DCPD et de résine orthophtalique (voir section 2). Elle est

thixotrope, à une faible viscosité et est pré-accélérée. Ses caractéristiques en font une résine qui mouille très bien les renforts.

Les taux de peroxyde de méthyl éthyl cétone utilisés ainsi que les temps moyens de gélification correspondants sont indiqués dans le tableau 6.1 pour différentes températures de fabrication des composites. Les propriétés typiques de la résine Enydyne® H 68372 TA liquide et réticulée sont indiquées dans les tableaux 6.2 et 6.3.

Tableau 6.1 – Masse d’amorceur, pour 100 g de résine Enydyne® H 68372 TA, et temps moyen de gélification, pour différentes températures de travail

Température	Quantité d’amorceur ¹	Temps moyen de gélification (min)
15 °C	1,50 g	25 ± 5
20 °C	1,50 g	20 ± 5
25 °C	1,25 g	20 ± 5
30 °C	1,00 g	20 ± 5

¹ pour 100 g de résine

Tableau 6.2 – Propriétés typiques de la résine Enydyne® H 68372 TA liquide, à 25 °C

Propriétés	Valeur
Densité	1 100 kg·m ⁻³
Viscosité dynamique	400-500 mPa.s
Contenu de styrène	38-42%

Tableau 6.3 – Propriétés typiques de la résine Enydyne® H 68372 TA réticulée, recuite à 40 °C

Propriété	Valeur	Méthode de test
Résistance à la traction	45 MPa	ISO 527
Allongement à la rupture	1,5%	
Résistance à la flexion	65 MPa	ISO 178
Module de flexion	3,3 GPa	ISO 178
Température de fléchissement sous charge ^a	7 °C	ISO 75-2

^a résine recuite à 120 °C

Le fournisseur de cette résine est GRAY-VALLEY

6.1.2 Résine Derakane Momentum™ 411-350

La résine Derakane Momentum™ 411-350 est une nouvelle génération de résine époxyvinylester basée sur le bisphénol-A, présentant une grande résistance chimique

6.1. Résines thermodurcissables

et pouvant être utilisée pour améliorer l'efficacité de la mise en œuvre et la qualité du produit fabriqué. Sa couleur plus claire permet de visualiser (et éliminer) les éventuels défauts plus facilement lors de la mise en œuvre. Les propriétés de réactivité améliorées de la résine permettent souvent une augmentation de l'épaisseur des couches constituant un composite renforcé de fibres de verre.

Les taux de peroxyde de méthyl éthyl cétone et de naphthénate de cobalt à 1% dans du styrène utilisés ainsi que les temps moyens de gélification correspondants sont indiqués dans le tableau 6.4 pour différentes températures de fabrication des composites.

Tableau 6.4 – Masse d'amorceur et d'accélérateur, pour 100 g de résine Derakane Momentum™ 411-350, et temps moyen de gélification, pour différentes températures de travail

Température	Quantité d'amorceur ¹	Quantité d'accélérateur ¹	Temps moyen de gélification (min)
15 °C	1,50 g	0,3 g	15 ± 5
20 °C	1,50 g	0,3 g	15 ± 5
25 °C	1,25 g	0,2 g	15 ± 5
30 °C	1,00 g	0,2 g	15 ± 5

¹ pour 100 g de résine

La Derakane Momentum™ 411-350 offre une résistance à un large éventail d'acides, de bases et de solvants organiques. Cette résine résiste dans les environnements corrosifs. Les propriétés typiques de la résine Derakane Momentum™ 411-350 réticulée sont présentées dans les tableaux 6.5 et 6.6

La Derakane Momentum™ 411-350 peut être utilisée avec tous les procédés de mise en œuvre des composites renforcés de fibre de verre, notamment le moulage contact et la projection simultanée, décrits dans les sections 7.2.2.1 et 7.2.2.2, qui sont les procédés utilisés dans le cadre de cette étude.

Le fournisseur de cette résine est ASHLAND

Tableau 6.5 – Propriétés typiques de la résine Derakane Momentum™ 411-350 liquide, à 25 °C

Propriétés	Valeur
Densité	1 046 kg.m ⁻³
Viscosité dynamique	370 mPa.s
Viscosité cinématique	350 cSt
Contenu de styrène	45%
Durée de vie	12 mois

Tableau 6.6 – Propriétés typiques de la résine Derakane Momentum™ 411-350 réticulée, recuite 24 H à température ambiante ou 2 H à 120 °C

Propriété	Valeur	Méthode de test
Résistance à la traction	86 MPa	ASTM D-638/ISO 527
Module de traction	3,2 GPa	ASTM D-638/ISO 527
Allongement à la traction	5-6%	ASTM D-638/ISO 527
Résistance à la flexion	150 MPa	ASTM D-790/ISO 178
Module de flexion	3,4 GPa	ASTM D-790/ISO 178
Densité	1 140 kg·m ⁻³	ASTM D-792/ISO 1183
Retrait volumétrique	7,8%	
HDT ^a	105 °C	ASTM D-648 Method A/ISO 75
Température de transition vitreuse	120 °C	ASTM D-256
Dureté Barcol	35	ASTM D-2583/EN59

^a Température de fléchissement sous charge – Contrainte maximale : 1,8 MPa

6.1.3 Résine Derakane® 8084

La Derakane® 8084 est une résine époxyvinylester (la base époxy est le bisphénol-A) modifiée avec un élastomère liquide destiné à augmenter son pouvoir d'adhésion, à offrir une meilleure résistance à l'abrasion et aux contraintes mécaniques importantes et à lui donner une meilleure ténacité et un allongement plus important.

Les taux de peroxyde de méthyl éthyl cétone et de naphthénate de cobalt à 1% dans du styrène utilisés ainsi que les temps moyens de gélification correspondants sont indiqués dans le tableau 6.7 pour différentes températures de fabrication des composites.

Tableau 6.7 – Masse d'amorceur et d'accélérateur, pour 100 g de résine Derakane® 8084, et temps moyen de gélification, pour différentes températures de travail

Température	Quantité d'amorceur ¹	Quantité d'accélérateur ¹	Temps moyen de gélification (min)
18 °C	3 g	0,6 g	15 ± 5
24 °C	2 g	0,5 g	15 ± 5
30 °C	2 g	0,3 g	15 ± 5

¹ pour 100 g de résine

La Derakane® 8084 présente une résistance chimique pour un large éventail d'acides, de bases et de solvants organiques. C'est donc une résine de choix pour préparer une surface pour l'application d'un revêtement résistant à la corrosion. Elle présente une excellente adhésion sur différents types d'acier, d'aluminium et sur le béton. Son allongement supérieur et sa plus grande ténacité fournissent aux composites renforcés de fibre de verre une meilleure résistance aux chocs une diminution des fissurations

Tableau 6.8 – Propriétés typiques de la résine Derakane® 8084 liquide, à 25 °C

Propriétés	Valeur
Densité	1 020 kg·m ⁻³
Viscosité dynamique	360 mPa·S
Viscosité cinématique	360 cSt
Contenu de styrène	40%
Durée de vie	6 mois

dues aux cycles de températures, aux variations de pression et aux chocs mécaniques. Les propriétés typiques de la résine Derakane® 8084 réticulée sont présentées dans les tableaux 6.8 et 6.9

Tableau 6.9 – Propriétés typiques de la résine Derakane® 8084 réticulée, recuite 24 H à température ambiante ou 2 H à 99 °C

Propriété	Valeur	Méthode de test
Résistance à la traction	76 MPa	ASTM D-638/ISO 527
Module de traction	2,9 GPa	ASTM D-638/ISO 527
Allongement à la traction	8-10%	ASTM D-638/ISO 527
Résistance à la flexion	130 MPa	ASTM D-790/ISO 178
Module de flexion	3,3 GPa	ASTM D-790/ISO 178
Densité	1 140 kg·m ⁻³	ASTM D-792/ISO 1183
Retrait volumétrique	8,2%	
HDT ^a	82 °C	ASTM D-648 Method A/ISO 75
Température de transition vitreuse	115 °C	ASTM D-256
Choc Izod non entaillé	480 J.m ⁻¹	ASTM D-256
Dureté Barcol	30	ASTM D-2583/EN59

^a Température de fléchissement sous charge – Contrainte maximale : 1,8 MPa

La Derakane® 8084 peut être utilisée avec tous les procédés de mise en œuvre des composites renforcés de fibre de verre, notamment le moulage contact et la projection simultanée, décrits dans les sections 7.2.2.1 et 7.2.2.2, qui sont les procédés utilisés dans le cadre de cette étude.

Le fournisseur de cette résine est ASHLAND

6.1.3.1 Élastomère liquide (Hypro™ 1300X18 CTBNX)

L'élastomère liquide avec lequel la résine Derakane® 8084 est modifiée est l'Hypro™ 1300X18 CTBNX. L'Hypro™ 1300X18 CTBNX est utilisé pour améliorer la ténacité, la flexibilité, l'adhésion et les propriétés à l'impact de résines thermodurcissables, telles que les résines époxydes, vinyl esters, polyesters insaturés, acryliques et uréthanes.

C'est un copolymère butadiène acrylonitrile terminés par un groupement carbonyle (CTBN¹).

Les caractéristiques principales de l'Hypro™ 1300X18 CTBNX sont les suivantes :

- amélioration de la ténacité/flexibilité de résines thermodurcissables ;
- amélioration des propriétés mécaniques à basse température ;
- amélioration de la durabilité (résistance à la fatigue) ;
- amélioration de l'adhésion sur des substrats sur lesquels il est difficile d'adhérer ;
- augmentation de la résistance à l'impact/fissuration.

Il est utilisé pour des applications dans l'aérospatiale, l'automobile etc.

6.2 Silicates lamellaires

6.2.1 Cloisite® 30B

La Cloisite® 30B est une montmorillonite naturelle modifiée avec un sel d'ammonium quaternaire représenté figure 6.1.

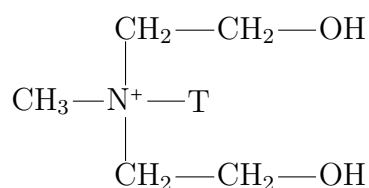


FIGURE 6.1 – Sel d'ammonium quaternaire methyl tallow bis-2-hydroxyéthyle, où la chaîne tallow T est une chaîne carbonée constituée, dans $\approx 65\%$ des cas de 18 atomes de carbone, dans $\approx 30\%$ des cas de 16 atomes de carbone et dans $\approx 5\%$ des cas de 14 atomes de carbone

Les propriétés typiques de la Cloisite® 30B sont résumées dans le tableau 6.10

Tableau 6.10 – Propriétés typiques de la Cloisite® 30B

Capacité d'échange ionique	Pourcentage d'humidité	Perte de masse par calcination
90 meq/100 g	< 2%	30%

Les dimensions typiques des particules, en microns, par volume, sont données dans le tableau 6.11.

La densité de la Cloisite® 30B, sous la forme de poudre tassée ou non, ainsi que la densité des particules est donnée dans le tableau 6.12

La distance interfoliaire de la Cloisite® 30B est : $d_{001} = 18,5 \text{ \AA}$.

Le fournisseur de cette montmorillonite est SOUTHERN CLAY PRODUCTS

1. Carboxyl-terminated butadiene acrylonitrile

6.3. Particules cœur-coquille d'élastomère (CSR)

Tableau 6.11 – Dimensions typiques de particules Cloisite® 30B en microns par volume

< 2 µm	< 6 µm	< 13 µm
10 %	50 %	90 %

Tableau 6.12 – Densité de la Cloisite® 30B

Poudre non tassée	Poudre tassée	Particules
228,3 kg·m ⁻³	363,8 kg·m ⁻³	1980 kg·m ⁻³

6.2.2 Sépiolite Pangel S9

La sépiolite² est un silicate de magnésium hydraté, de formule $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$ faisant partie du groupe des phyllosilicates. Les microfibrilles de sépiolites s'assemblent en faisceaux de fibres qui peuvent eux-mêmes former des structures agglomérées. Les dimensions d'une fibre individuelle de sépiolite [97] varient entre 0,2 et 3 µm en longueur, entre 10 et 30 nm de largeur, et entre 5 et 10 nm d'épaisseur. La longueur moyenne [98] d'une fibre de sépiolite est 0,65 µm (cf. FIG. 4.16a), sa largeur moyenne est de 24 nm (cf. FIG. 4.16b) et le facteur forme moyen de 27, cependant, il peut varier entre 10 et 130. De plus, la sépiolite a une surface spécifique d'environ 300 m²·g⁻¹ [90] et une énergie de surface de 240 mJ·m⁻². Initialement, la sépiolite se trouve sous forme d'amas de quelques dizaines voire centaines d'unités. Le fournisseur de cette sépiolite est TOLSA

6.3 Particules cœur-coquille d'élastomère (CSR)

6.3.1 Genioperl® P52

Le Genioperl® P52 est un modificateur qui se présente sous forme de poudre. C'est une particule cœur-coquille dont le cœur est un disiloxane et la coquille est un méthacrylate. Les particules sphériques qui se présentent à l'état aggloméré, avec des tailles d'agglomérats de 30 à 100 µm, peuvent être dispersées. Il est utilisé pour améliorer les propriétés à l'impact de thermoplastiques et thermodurcissables.

Le fournisseur de ces particules cœur-coquille d'élastomère est WACKER.

6.3.2 Paraloid EXL™ 2691

Le Paraloid EXL™ 2691 se présente sous forme de poudre et est utilisé comme modificateur d'impact dans des résines thermoplastiques ou thermodurcissables. C'est

2. Cf. section 4.4 p.41.

une particule cœur-coquille dont le cœur est constitué de polybutadiène styrène réticulé et dont la coquille, greffée sur le cœur, est constituée de polyméthylméthacrylate. Il se disperse sous forme de particules discrètes dans des résines et ne se dissout pas dans des solvants et ne fond pas. La densité de la poudre en vrac est comprise entre $350 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ et $450 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. La température de transition vitreuse du Paraloid EXL™ 2691 est inférieure à $-77 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Il est donc particulièrement utile pour des applications d'impact à basse température. Les améliorations des propriétés à l'impact se font en contrepartie d'effets mineurs sur d'autres propriétés mécaniques, telles que le module élastique ou la température de fléchissement sous charge.

Le fournisseur de ces particules cœur-coquille d'élastomère est ROHM AND HAAS.

Chapitre 7

Approche et développements expérimentaux

Sommaire

7.1	Techniques de dispersion et d'exfoliation des nanocharges . . .	108
7.2	Techniques de fabrication des composites	109
7.2.1	Composites chargés d'argiles et/ ou particules cœur-coquille . . .	109
7.2.2	Composites renforcés de fibres de verre	109
7.3	Techniques de caractérisation de la morphologie des composites	112
7.3.1	Diffraction des rayons X	112
7.3.2	Microscopie électronique à balayage et en transmission	113
7.4	Essais de caractérisation mécanique utilisés	113
7.4.1	Analyse mécanique dynamique	113
7.4.2	Analyse modale expérimentale	115
7.4.3	Essais d'impact par chute de masse	127
7.5	Préparation des éprouvettes et principe de l'étude d'une for- mulation	134
7.5.1	Matériaux préparés	134
7.5.2	Préparation des éprouvettes	134
7.5.3	Principe de l'étude d'une formulation	136

Dans ce chapitre sont décrites les méthodes de préparation des suspensions de particules de renfort dans les résines, les procédés de mise en œuvre des composites et les techniques de caractérisation de la morphologie des matériaux, ainsi que les différents types d'essais mécaniques utilisés pour caractériser mécaniquement les matériaux fabriqués. Les techniques de préparation des éprouvettes et la nomenclature utilisée pour nommer les matériaux fabriqués sont données et la démarche suivie pour l'étude d'une formulation est explicitée.

7.1 Techniques de dispersion et d'exfoliation des nanocharges

Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi de commencer par nous intéresser à l'élaboration de composites à matrice thermodurcissable renforcée de montmorillonite Cloisite® 30B et de déterminer les paramètres du procédé de dispersion permettant d'obtenir les matériaux présentant la rigidité la plus importante. La mise au point du procédé de dispersion de la MMT Cloisite® 30B est décrite chap. 8. La sépiolite et les particules cœur-coquille s'avérant plus faciles à disperser, le procédé de base de préparation des suspensions est le même que pour la MMT. Seuls les paramètres ont été adaptés.

Le procédé de base pour la dispersion des particules de renfort dans une résine thermodurcissable est le suivant :

- pesée de la masse de résine voulue dans un pot conique en polypropylène de contenance 400 ou 1 000 mL, le volume de résine étant d'au moins 150 mL pour pouvoir utiliser par la suite le mélangeur mécanique et la sonde à ultrasons ;
- pesée de la masse de renfort à incorporer dans la résine ;
- incorporation du renfort dans la résine et mélange manuel à l'aide d'une spatule ou d'une langue de chat ;
- mélange mécanique de la suspension, à l'aide d'un mélangeur VELP de modèle LH, en utilisant une pale adaptée (cf. FIG. 7.1) et contrôle régulier de la température, utilisation d'un bain eau + glace pour refroidir la suspension au besoin ;
- sonification avec un sonificateur BRANSON DIGITAL sonifier® S-450D, le pot contenant la suspension étant plongé dans un bain eau + glace afin de refroidir la suspension, le réglage de la machine étant tel que la température de la suspension ne dépasse pas les 40 °C ;
- passage du pot contenant la suspension dans un bain à ultrasons pendant une dizaine de minutes afin d'éliminer les bulles d'air incorporées lors du mélange.

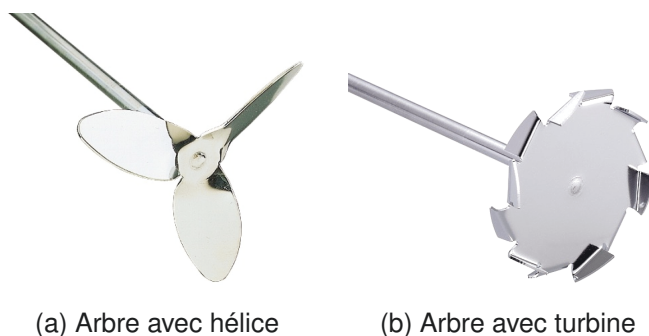


FIGURE 7.1 – Types d'arbres utilisés pour le mélange mécanique

La pale avec hélice est utilisée pour la dispersion des CSR et pour le mélange mécanique lors de l'ajout du système catalytique. La pale avec turbine est utilisée dans les autres cas. Les paramètres du mélange mécanique et de la sonication sont donnés,

en fonction du taux massique de renfort, dans le tableau 8.8 pour la montmorillonite, dans le tableau 10.1 pour la sépiolite, et dans le tableau 11.2 pour les particules cœur-coquille. Le mélange mécanique se fait avec l'arbre à hélice (cf. FIG. 7.1a) dans le cas où les renforts sont des particules cœur-coquille et avec l'arbre à turbine (cf. FIG. 7.1b) dans le cas où les renforts sont des montmorillonites ou des sépiolites. Le temps de sonication indiqué est la durée réelle pendant laquelle les pulsations d'ultrasons sont émises, le temps total de sonication, englobant les temps entre chaque pulsation et les éventuels temps de repos pendant lesquels la sonde à ultrasons s'arrête pour laisser la température de la suspension diminuer est au moins le double du temps de sonication paramétré dans le sonicateur.

7.2 Techniques de fabrication des composites

7.2.1 Composites chargés d'argiles et/ ou particules cœur-coquille

Les composites renforcés d'argiles et/ ou particules cœur-coquille sont fabriqués par moulage à partir des suspensions dont la préparation est détaillée dans la section 7.1. Selon la température ambiante lors de la fabrication du matériau, les taux nécessaires d'amorceur et d'accélérateur sont déterminés (cf. section 6.1). L'accélérateur est ajouté à la suspension, qui est mélangée quelques secondes à 500 tours par minute au mélangeur mécanique. L'amorceur est alors ajouté, et la suspension est de nouveau mélangée quelques secondes à 500 tours par minute au mélangeur mécanique. La suspension est ensuite mise deux minutes dans un bain à ultrasons pour la débuller. Suivant les dimensions désirées pour le matériau final, la suspension est alors versée dans un moule en silicone ou dans un moule métallique recouvert d'un agent de démoulage, et est laissée à réticuler pendant environ deux heures. La pièce réticulée est alors démoulée puis mise à recuire entre deux lourdes plaques d'acier (pour éviter toute déformation lors du recuit) à 80 °C pendant trois heures.

7.2.2 Composites renforcés de fibres de verre

Comme précisé dans la section 1.3 page 5, les procédés de mise en œuvre des composites à matrice thermodurcissables sont nombreux. Cependant, les pièces composites fabriquées par l'entreprise partenaire de ce projet de recherche le sont par moulage au contact et par projection simultanée, c'est pourquoi ces deux procédés apparentés sont utilisés dans cette étude pour la fabrication des prototypes renforcés de fibre de verre. Ils sont détaillés ci-après.

7.2.2.1 Moulage au contact

La méthode de mise en œuvre par moulage au contact [163] est un procédé entièrement manuel, effectué à température et pression ambiantes. Elle est utilisée pour la réalisation de petites séries (pièces unitaires jusqu'à des séries de un millier de pièces par an). C'est un procédé qui convient à la réalisation de pièces de toutes dimensions. Cependant, elle est limitée à la fabrication de pièces de formes relativement simples, pour lesquelles il est acceptable que seule la face qui était en contact avec le moule présente un bel aspect tandis que l'autre est brute. La méthode de moulage au contact (cf. FIG. 7.2) consiste à déposer successivement sur le moule un agent de démoulage, un gel coat, une couche de résine thermodurcissable liquide, une couche de renfort, puis à imprégner le renfort manuellement, à l'aide d'un pinceau. Après imprégnation de la couche de renfort, il faut procéder au débullage de celle-ci, en utilisant un rouleau cannelé pour éliminer les bulles d'air emprisonnées dans la couche. Le débullage est important pour éviter la présence de porosités dans le matériau final. Les étapes de dépôt de couche de résine/dépôt de renfort/imprégnation/débullage sont à répéter autant de fois que nécessaire pour obtenir la structure voulue. Les couches de renfort utilisés

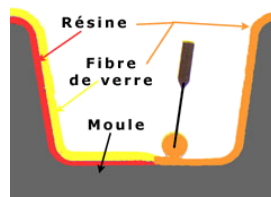


FIGURE 7.2 – Principe du moulage au contact

pour le moulage au contact sont des mats de verre [164], des nappes constituées de fils de verre de base coupés, de longueurs comprises entre 25 et 100 mm, généralement distribués de façon aléatoire dans le plan et maintenus ensemble par un système de liants chimiques approprié. Pour le moulage au contact, les mats utilisés sont des mats avec liants en poudre. Les mats sont caractérisés par leur masse surfacique en grammes par mètre carré, ainsi que par le type d'ensimage des fils de verre et la nature du liant. Le matériel indispensable au moulage contact est restreint et simple, ce qui signifie que l'investissement nécessaire est faible. C'est le moule qui constitue le plus gros de l'investissement, car de sa qualité, notamment de son état de surface, dépend la qualité de la pièce à fabriquer. Le moule est généralement en composite verre/résine, obtenu par moulage au contact à partir d'un modèle généralement en bois. Il peut être monobloc ou être constitué de plusieurs éléments, ce qui est nécessaire si la pièce à fabriquer comporte des formes en contre-dépouilles. Pour assurer un bon état de surface au moule, celui-ci est en général recouvert en surface d'une couche de gel coat adapté, afin de permettre la fabrication d'une petite série de pièces sans changer de moule. Le moule doit être régulièrement poli et traité avec un agent de démoulage afin de faciliter le démoulage de la pièce et d'assurer un aspect de surface satisfaisant.

7.2.2.2 Projection simultanée

La méthode de moulage par projection simultanée [163, 165] est une évolution du procédé précédent, adapté pour les pièces de moyennes et grandes dimensions, et de formes simples. Elle permet des gains de productivité notables. À l'instar du moulage au contact, la projection simultanée peut être utilisée pour de petites séries. Le procédé, schématisé FIG. 7.3, consiste à projeter simultanément sur un moule des fibres de verre coupées et la résine nécessaire à leur imprégnation. La mise en œuvre de la projection

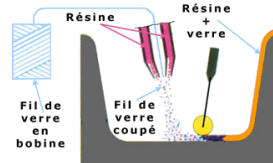


FIGURE 7.3 – Principe du moulage par projection simultanée

simultanée s'effectue à l'aide d'une machine autonome constituée d'un pistolet, muni d'un coupeur de fibres, généralement attaché au bout d'un bras manipulateur lui-même solidaire d'un bâti rassemblant le matériel nécessaire :

- les pompes doseuses pour la résine, le catalyseur et l'accélérateur (facultatif dans ce dernier cas), afin d'obtenir une préparation précise et constante ;
- les conteneurs appropriés pour ces fluides ;
- un système de rinçage à l'acétone pour les machines à mélange interne ;

Il peut aussi y avoir un système de rinçage à l'acétone, réchauffeur de résine ou encore un système de gestion informatique de l'action de la machine. Le renfort fibre de verre dans le cas de la projection simultanée est apporté sous forme de stratifils (ou roving) assemblés [164], qui sont des fils de verre de base assemblés en parallèle sous forme de bobines. Ces fils de verre sont entraînés et hachés avant d'être projetés. Le coupeur de fibres, généralement relié à un moteur à air comprimé, est monté sur le pistolet de projection de la résine et casse les fibres entraînées par le moteur dans le coupeur. Celles-ci sont ensuite éjectées en faisceau avec la résine. La longueur des fibres coupées dépend du type de lames montées sur le coupeur. Elle varie généralement entre 12 mm et 45 mm, l'épaisseur des fibres pour projection simultanée étant habituellement de 10 μm . Un schéma de principe de la projection simultanée est donné FIG. 7.4. Comme pour le moulage au contact, pour éviter d'avoir un grand nombre de porosités dans le matériau composite final, il est important de procéder à un débullage correct de chaque couche de matière déposée par projection. La qualité d'une pièce composite réalisée par projection simultanée dépend principalement de la répartition uniforme de la matière dans le moule, de l'homogénéité de la matière et de la répétabilité de la technique. C'est pourquoi elle est dépendante du savoir-faire et de l'habileté de l'opérateur réalisant la pièce. Dans le cas des prototypes renforcés de fibres de verre réalisés par projection simultanée, le manipulateur, la machine de projection, les moules et le type de roving sont identiques, seules changent les résines

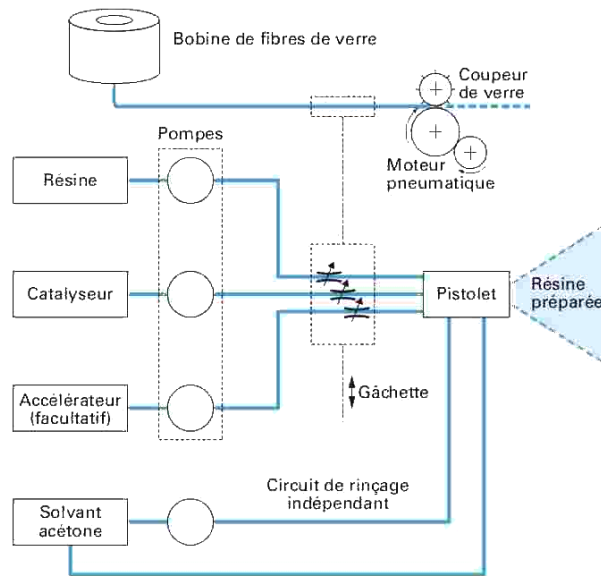


FIGURE 7.4 – Schéma de principe de la projection simultanée, d'après HEARN [165]

formulées qui sont projetées et les taux de système catalytique (cf. la section 6.1 pour les quantités de système catalytique pour chaque type de résine).

7.3 Techniques de caractérisation de la morphologie des composites

7.3.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive basée sur la diffraction ou la diffusion des rayons X sur l'échantillon de matière analysé. L'appareil utilisé dans le cadre de cette étude est un diffractomètre (cf. la figure 7.5 pour une représentation schématique d'un diffractomètre) de poudres à focalisation Bragg-Brentano de marque Bruker AXS D8 Advance. La diffraction des rayons X est utilisée, dans le cadre de cette étude, pour déterminer la distance interfoliaire $d_{[001]}$ des composites contenant de la montmorillonite, ce qui renseigne sur la morphologie du matériau (cf. section 5.2.1 p. 52).

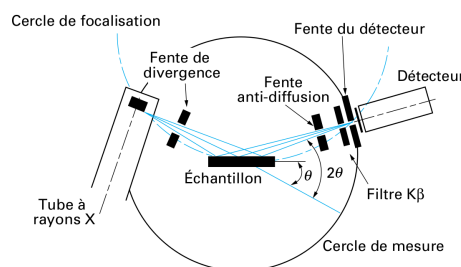


FIGURE 7.5 – Schéma d'un diffractomètre, d'après [79]

Différents types d'échantillons ont été utilisés :

- sous forme de poudre tassée à l'aide d'une lame de verre dans un porte-échantillon adapté ;
- sous forme d'un bloc d'environ 10 mm×10 mm×6 mm fixé dans un porte échantillon creux adapté, de façon à ce que la surface polie soit horizontale et à la bonne hauteur ;
- sous forme de suspension de montmorillonite dans de la résine, dans un porte-échantillon creux, afin de suivre l'évolution de la distance interfoliaire en cours de procédé.

La vitesse de balayage utilisée est de 7,5 °/min, pour un angle 2θ variant entre 2 ° et 30 °.

7.3.2 Microscopie électronique à balayage et en transmission

La microscopie électronique à balayage environnemental ¹ est un mode de microscopie électronique à balayage [166] qui permet d'étudier des échantillons non-conducteurs, généralement sans avoir besoin de déposer dessus une couche conductrice métallique. L'appareil utilisé dans le cadre de cette étude est un microscope électronique à balayage à chambre environnementale de la société FEI, modèle QUANTA 200. Il a été utilisé notamment pour observer des faciès de rupture des différentes formulations de composites. Cet appareil a aussi été utilisé pour observer, en mode microscopie électronique à balayage par transmission ² [106], des coupes ultraminces ³) de composites, ou des particules de nanoargiles, déposées sur des grilles de cuivre recouvertes d'un film carboné ultramine. L'observation des coupes ultraminces des différentes formulations de composites permet de renseigner qualitativement sur la morphologie des composites (cf. section 5.2.2 p. 54) tandis que l'observation des nanoparticules renseigne sur les dimensions caractéristiques d'icelles.

7.4 Essais de caractérisation mécanique utilisés

7.4.1 Analyse mécanique dynamique

L'analyse mécanique dynamique (AMD) est une technique utilisée pour mesurer les propriétés mécaniques des matériaux en fonction du temps, de la température et de la fréquence. Elle est très utile pour déterminer les propriétés viscoélastiques de matériaux polymères.

1. ESEM, Environmental scanning electron microscopy.

2. STEM, Scanning Transmission Electron Microscopy.

3. Leur épaisseur varie entre 15 et 25 nm, elles sont découpées par un ultramicrotome.

7.4.1.1 Notions de base

L'analyse mécanique dynamique [167] peut être, de façon simplificatrice, décrite comme l'application d'une force oscillante à un échantillon et l'analyse de la réponse du matériau à cette force (FIG. 7.6). À partir de la mesure de l'amplitude et du déphasage de la réponse, et connaissant les dimensions de l'éprouvette, il est possible de calculer des propriétés telles que la viscosité, la rigidité, l'amortissement etc.

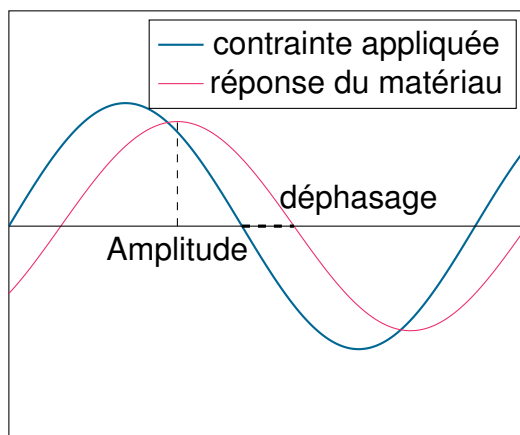


FIGURE 7.6 – Principe simplifié du fonctionnement de l'analyse mécanique dynamique

7.4.1.2 Dispositif expérimental

Le rhéomètre utilisé dans le cadre de cette étude est un viscoanalyseur ARES⁴ de chez TA Instruments, permettant d'étudier les matériaux sous sollicitation en torsion, selon la norme ISO 6721. Une déformation harmonique faible, de l'ordre de 0,1 %, est appliquée à l'échantillon et sa réponse, harmonique, de même pulsation et déphasée d'un angle δ , est mesurée par un moment de torsion. L'angle δ est calculé par application d'une transformation de Fourier rapide, de ces signaux. Le facteur de perte est défini comme la tangente de cet angle δ . Les capteurs du viscoanalyseur permettent de mesurer principalement deux grandeurs dynamiques : la force et le déplacement. Le logiciel de pilotage de l'appareil permet d'effectuer des mesures de la contrainte, à déplacement imposé. De plus, les mesures peuvent être effectuées sur des rampes de température (ce qui correspond au mode cinétique) ou sur des paliers de température. L'ARES peut balayer un spectre de fréquence s'étendant de $2 \cdot 10^{-6}$ à 80 Hz. La gamme de fréquence effectivement utilisable est moindre, du fait des limites de sécurité de l'appareil, qui dépendent de la raideur de l'éprouvette testée. Elle est fonction des dimensions de l'échantillon et est déterminée par le logiciel OrchestratorTM gérant l'appareil. Les éprouvettes sont des barreaux de section rectangulaire, de dimensions moyennes 50 mm×10 mm×4 mm. Elles sont découpées à la scie à bande et polies mécaniquement. Les éprouvettes sont fixées à l'aide de mors de maintien (cf. FIG. 7.7) dont le serrage

4. Advanced Rheometric Expansion System.

est effectué à l'aide d'une clé dynamométrique, afin d'éviter que l'échantillon ne glisse, cela pour avoir une bonne reproductibilité lors des différents essais.

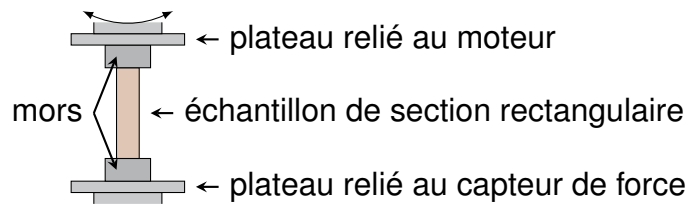


FIGURE 7.7 – Montage de l'échantillon pour une sollicitation en torsion

Dans le cadre de cette étude, le viscoanalyseur est utilisé pour effectuer des essais de vieillissement et pour déterminer la température de transition vitreuse ainsi que le module de cisaillement des matériaux. Il a aussi été utilisé afin d'effectuer un balayage fréquentiel, à température constante. Pour chaque type d'essai, un minimum de 3 éprouvettes issues d'un même lot, sont utilisées.

7.4.2 Analyse Modale Expérimentale (AME)

Contrairement à l'analyse mécanique dynamique pour laquelle le matériau est soumis à une vibration forcée hors résonance, l'AME exploite les vibrations libres de la structure ou de matériau évalué. Elle présente sur l'analyse mécanique dynamique l'avantage d'être rapide à mettre en œuvre, de présenter un faible coût et d'être un essai non destructif [168]. La norme 6721-3 peut être utilisée, cependant, ce n'est pas le cas dans le cadre de notre étude, où avoir la possibilité de choisir librement les dimensions des éprouvettes est un plus, car cela permet d'étudier le matériau de l'éprouvette de laboratoire au prototype final, qui peut être une structure plus ou moins complexe. Le procédé d'analyse modale [169–171] peut être défini comme la détermination des caractéristiques dynamiques inhérentes d'un système sous la forme de ses fréquences propres, de son facteur d'amortissement et de ses modes propres et l'utilisation de ces caractéristiques dynamiques pour formuler un modèle mathématique du comportement dynamique du système [171].

L'analyse modale a été initialement utilisée comme outil pour déterminer les caractéristiques dynamiques inhérentes d'une structure [172–174] (structures aéronautiques, constructions . . .), cependant, elle a plus récemment été utilisée pour déterminer les paramètres viscoélastiques (module élastique et facteur de perte) de matériaux composites [168, 175, 176]. Par exemple, CHANDRA [177] et coll. ont publié une revue sur l'amortissement de composites renforcés de fibres de verre et SUAREZ [178] et coll. ont étudié l'influence de la longueur des fibres de verre et de leur orientation sur l'amortissement et la rigidité de matériaux composites. Il est intéressant de noter que l'analyse modale peut aussi être utilisée en tant que moyen de contrôle non destructif d'un matériau composite étant donné que l'endommagement de celui-ci entraîne une modification de ses fréquences propres et de son facteur d'amortissement [179–181]. SHAHDIN [182] et coll. ont montré qu'un matériau composite endommagé par un impact montre une

diminution de ses fréquences propres tandis que son facteur d'amortissement augmente. Pour la détection d'un éventuel endommagement, le facteur d'amortissement peut constituer un paramètre plus sensible que les fréquences propres [182, 183].

Dans le cadre de ce travail, l'analyse modale est utilisée pour déterminer les caractéristiques dynamiques d'un matériau composite en déterminant ses premières fréquences propres et en recalant celles-ci sur les fréquences propres modélisées par une méthode de calcul aux éléments finis. Les publications portant sur l'utilisation de l'analyse modale pour la détermination des paramètres viscoélastiques de nanocomposites sont encore peu nombreuses. AVILA [184] et coll. ont montré que la dispersion de nanoargiles dans des laminés époxy / fibres de verre augmente le facteur d'amortissement, augmentation significative constatée par CHANDRADASS [185] et coll. pour des composites vinylester renforcés de fibres de verre. Enfin, PATEL [186] et coll. ont utilisé le facteur d'amortissement pour évaluer les propriétés de l'interphase entourant chaque nanoparticule.

7.4.2.1 Notions élémentaires en analyse modale expérimentale

La réalisation d'une analyse modale expérimentale nécessite en général la mesure de la réponse vibratoire à une excitation ainsi que la mesure de la force d'excitation. Le quotient de la réponse sur l'excitation est appelé *fonction de réponse fréquentielle (FRF)*. Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour appliquer la sollicitation dynamique. Les dispositifs usuels sont le pot vibrant (vibrations entretenues) et le marteau d'impact (vibrations libres).

Deux exemples de *FRF*, l'une d'un échantillon d'aluminium et l'autre d'un échantillon de Derakane® 8084 thermodurci, sont visibles sur la figure 7.8 (l'amplitude maximale, pour chaque échantillon, a été normalisée à un). L'amortissement a d'un mode peut

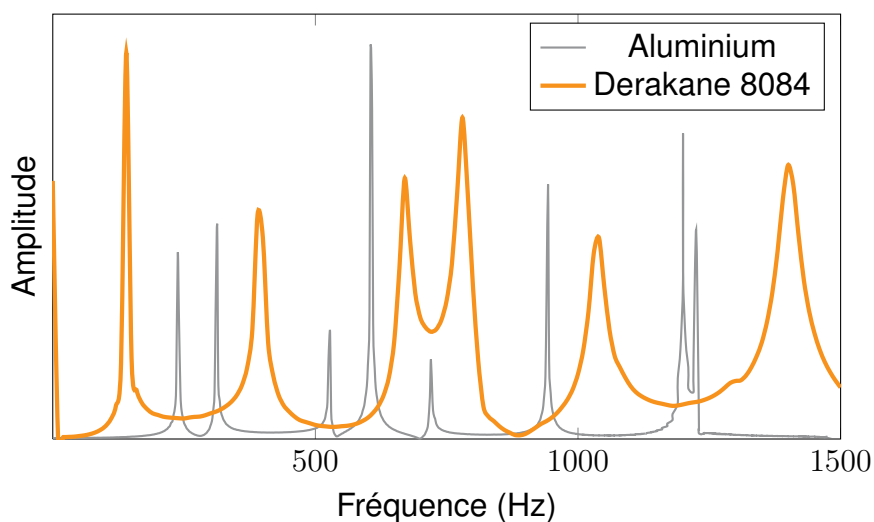


FIGURE 7.8 – Exemple : amplitude d'une fonction de réponse fréquentielle pour une plaque d'aluminium et pour une plaque de Derakane® 8084

être estimé avec la méthode de la largeur de bande à -3 dB (cf. FIG. 7.9), à partir de la

mesure de la variation de fréquence permettant de passer de l'amplitude de résonance A_r à l'amplitude $\frac{A_r}{\sqrt{2}}$, ce qui représente une variation de -3 dB⁵ :

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{f_2 - f_1}{f_r} = 2a \quad (7.2)$$

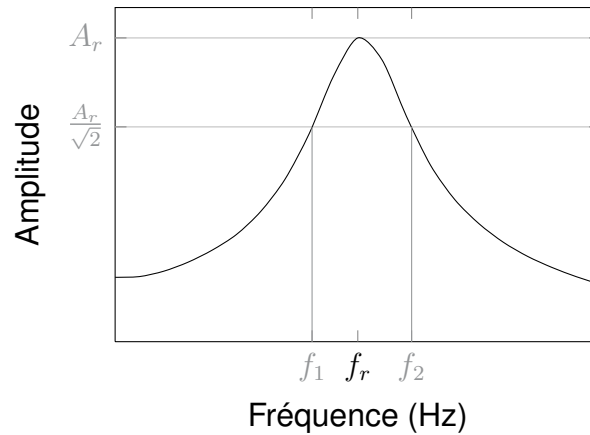


FIGURE 7.9 – Exemple sur un pic de résonance de la méthode de la largeur de bande à -3 dB

7.4.2.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental pour réaliser des essais est représenté figure 7.10. Il est constitué d'un système d'acquisition qui permet d'enregistrer la sollicitation imposée à l'échantillon ainsi que la réponse de celui-ci. L'excitateur étant un marteau d'impact, la méthode d'excitation utilisée dans le cadre de ce travail est mécanique (large bande fréquentielle). La mesure de la réponse de l'éprouvette se fait à partir d'un accéléromètre fixé sur celle-ci à l'aide d'une fine couche de cire. L'éprouvette est placée sur un banc muni de suspensions souples dans le but de limiter l'influence du support.

Dans le cadre de cette étude sont utilisés un accéléromètre KISTLER de type 8778A500 (cf. FIG 7.11a) et un marteau à impulsion KISTLER de type 9722A2000 (cf. FIG 7.11b) dont les spécifications sont données dans les tableaux 7.1 et 7.2.

7.4.2.3 Détermination des paramètres viscoélastiques

La figure 7.12 schématise les différentes étapes de l'analyse modale expérimentale permettant de déterminer les paramètres mécaniques dynamiques du matériau testé.

Le logiciel d'analyse modale MODAN, développé par le laboratoire FEMTO-ST, de l'université de Franche-Comté, est utilisé pour traiter les fonctions de réponses fréquentielles expérimentales. Les fréquences naturelles de l'échantillon sont données

5.

$$2 \times 10 \log\left(\frac{A_r}{\frac{A_r}{\sqrt{2}}}\right) = 2 \times 10 \log\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \simeq -3 \quad (7.1)$$

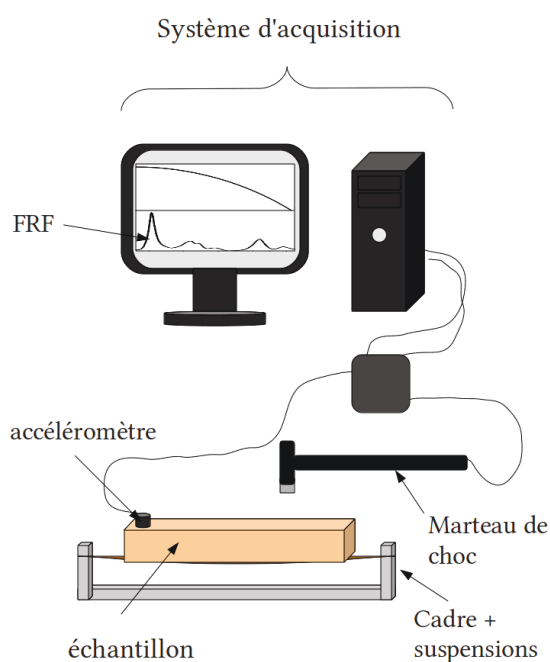


FIGURE 7.10 – Dispositif expérimental d'un essai au marteau d'impact



FIGURE 7.11 – Accéléromètre et marteau d'impact utilisés

Tableau 7.1 – Spécification de l'accéléromètre KISTLER

Plage d'utilisation	$\pm 500 \text{ g}^1$
Plage de fréquence	2 Hz–9 000 Hz
Sensibilité	$10 \text{ mV} \cdot \text{g}^{-1}$
Masse	0,4 g

¹ où g est l'accélération gravitationnelle, en m s^{-2}

Tableau 7.2 – Spécification du marteau à impulsion KISTLER 9722A2000

Plage de Force	0 N–2 000 N
Plage de fréquence	0 Hz–9 300 Hz
Sensibilité	2 mV.N ⁻¹
Masse	100 g

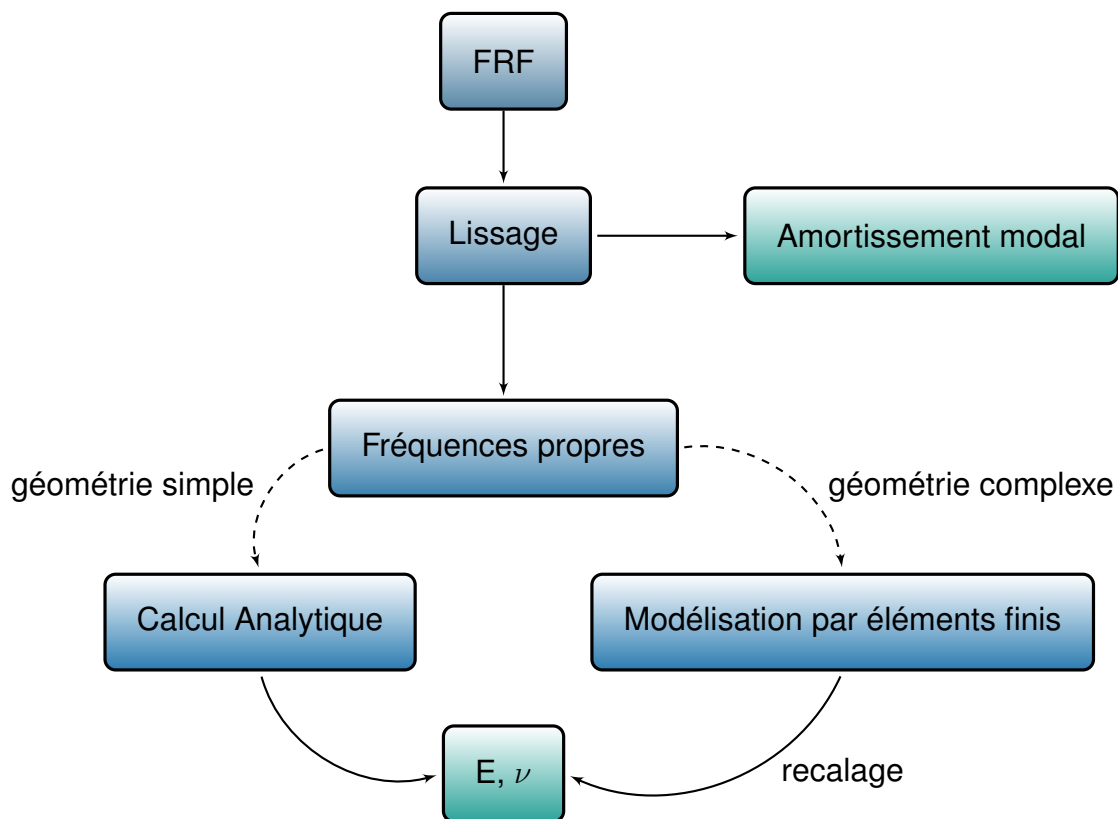


FIGURE 7.12 – Principe d'identification des paramètres mécaniques dynamiques

par la série de pics dans la courbe de réponse en fréquence. En utilisant la méthode développée par PIRANDA [170], il est possible d'extraire les paramètres modaux, par lissage de la *FRF* au voisinage des pics de résonance. La figure 7.13 montre un exemple d'extraction des paramètres modaux via MODAN.

Les fréquences propres de l'éprouvette testée dépendent de sa géométrie, de la masse volumique du matériau, de son coefficient de POISSON ν et de son module élastique E . Or, la géométrie de l'éprouvette, sa masse volumique et ses fréquences propres sont connues. Il est donc possible de calculer le module élastique et le coefficient de POISSON du matériau. Si la géométrie de l'éprouvette est simple, la détermination de E et ν peut théoriquement se faire par un calcul analytique. Cependant, il est généralement plus facile d'effectuer cette détermination à partir d'une simulation numérique en éléments finis de l'éprouvette, à l'aide d'un logiciel de type ANSYS ou COMSOL Multiphysics. Dans le cas d'une géométrie complexe, c'est cette dernière méthode qui

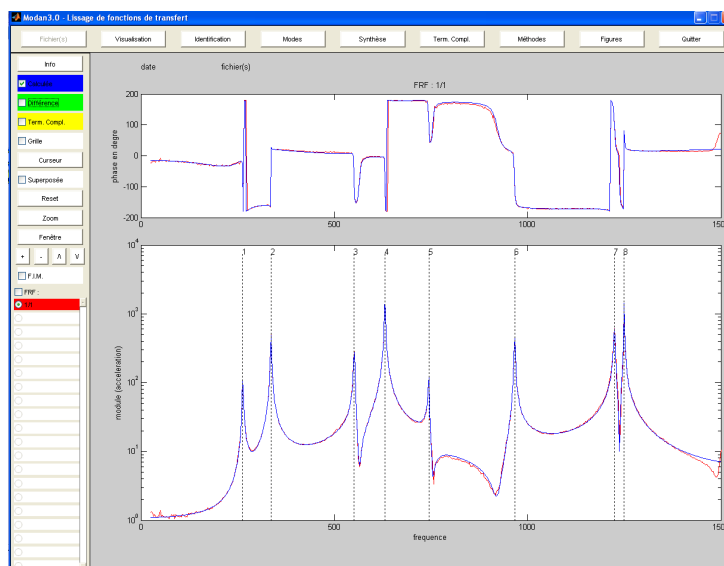


FIGURE 7.13 – Extraction des paramètres modaux par lissage de la **FRF** au voisinage des pics de résonance en utilisant le logiciel MODAN

est utilisée. Elle consiste à modéliser en éléments finis l'éprouvette avec ses dimensions et sa masse volumique exacte. Ensuite, des valeurs initiales d'un ordre de grandeur correct⁶ sont affectées au module élastique et au coefficient de POISSON. Les fréquences propres du système sont alors calculées. Puis, par un recalage fréquentiel des fréquences propres modélisées sur les fréquences propres réelles obtenues par lissage de la **FRF**, on détermine les valeurs correctes du module élastique et du coefficient de POISSON. La répétabilité et reproductibilité des essais d'analyse modale expérimentale est présentée en annexe (cf. Annexe C).

7.4.2.4 Influence des approximations dimensionnelles sur la détermination des paramètres élastiques

Le travail expérimental de cette étude repose très largement sur l'utilisation de l'**AME**. L'influence des défauts de géométrie de l'éprouvette testée et l'influence des approximations, concernant ses dimensions et sa masse volumique, sur la détermination des fréquences propres, et donc sur la détermination des propriétés viscoélastiques du matériau doit donc être estimée. L'amortissement du matériau, obtenu par lissage des **FRF**, est déterminé à partir de l'amplitude et de l'acuité des pics de résonance (plus l'amortissement est élevé, moins l'acuité et l'amplitude des pics de résonance sont importants), il ne dépend pas de la géométrie, des dimensions ou de la masse volumique de l'éprouvette. Aussi seul l'impact de l'influence des défauts de géométrie et des approximations dimensionnelles de l'éprouvette testée sur la détermination des propriétés élastiques (module de YOUNG et coefficient de POISSON) du matériau est évalué.

6. Dans le cas d'une matrice therm durcissable, environ 0,35–0,37 pour le coefficient de POISSON, et 3-4 GPa pour le module élastique

7.4. Essais de caractérisation mécanique utilisés

Nous utilisons pour cela une éprouvette de référence, de forme parallélépipède droit (cf. FIG. 7.14), dont les caractéristiques, utilisées pour l'analyse modale, sont données dans le tableau 7.3. Les trois premières fréquences propres alors modélisées sont rassemblées dans le tableau 7.4.

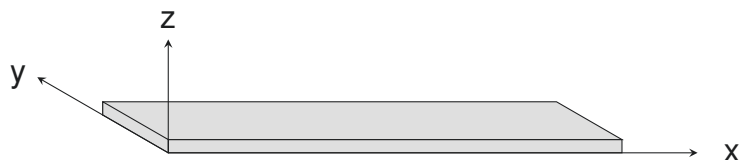


FIGURE 7.14 – Plaque 240 mm × 40 mm × 6 mm

Tableau 7.3 – Caractéristiques du matériau modélisé

Module de YOUNG	3,2 GPa
Coefficient de POISSON	0.36
Masse volumique	$\rho = 1\,140 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Longueur	$L = 240 \text{ mm}$
Largeur	$l = 40 \text{ mm}$
Épaisseur	$e = 6 \text{ mm}$
Maillage	6 048 éléments tétraédriques

Tableau 7.4 – Fréquences propres de référence

Fréquence (Hz)	Type de mode	
$f_1 = 179,31 \pm 0,01$	1 ^{re} flexion $\vec{x}\vec{z}$	
$f_2 = 494,26 \pm 0,01$	2 ^e flexion $\vec{x}\vec{z}$	
$f_3 = 603,57 \pm 0,01$	Torsion	

Ce sont nos fréquences propres de référence. Dans le cas de l'éprouvette modèle considérée ici, une variation de $\pm 0,01$ GPa du module de YOUNG se traduit par une variation de $\pm 0,28$ Hz de f_1 , et par une variation négligeable du rapport de la fréquence

du premier mode de flexion sur la fréquence du premier mode de torsion. Et une variation de $\pm 0,01$ sur le coefficient de POISSON ν se traduit par une variation de $\pm 0,02$ Hz de f_1 et par une variation de $\pm 0,1$ % du rapport de la fréquence du premier mode de flexion sur la fréquence du premier mode de torsion. Autrement dit, la précision avec laquelle le module de YOUNG est déterminé dépend fortement de la précision avec laquelle la première fréquence de flexion est déterminée, et est peu impactée par la précision sur le coefficient de POISSON. Ce qui signifie que si la première fréquence de flexion est connue à $\pm 0,3$ Hz près, alors la précision sur le module de YOUNG est supérieure ou égale à 0,01 GPa. Et si la précision sur le module de YOUNG est supérieure ou égale à 0,01 GPa, alors la précision sur le coefficient de POISSON est supérieure à 0,001. Ce qui justifie le fait que l'on commence par effectuer le recalage du module de YOUNG sur la première fréquence de flexion, puis que l'on effectue le recalage du coefficient de POISSON sur les fréquences de flexion et de torsion.

Les fréquences propres dépendent des dimensions et de la masse volumique de l'éprouvette, aussi, est-il nécessaire de déterminer ces grandeurs avec précision. La longueur et la largeur des éprouvettes sont mesurées à l'aide d'un réglet gradué au demi-millimètre. L'épaisseur des éprouvettes est mesurée au pied à coulisse, avec une précision de $\pm 0,02$ mm. Enfin, la masse volumique de l'échantillon peut soit être calculée à partir de la masse et des dimensions, et dans ce cas, l'incertitude sur la masse volumique⁷ est de l'ordre de $20,6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (soit environ 1,8 %), soit elle peut être déterminée au pycnomètre à hélium, avec une précision de $0,5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Nous allons maintenant voir l'impact qu'ont les imprécisions de mesure sur la détermination des paramètres viscoélastiques en faisant varier les paramètres un par un, les autres étant tenus constants. Le tableau 7.5 liste les valeurs des trois premières fréquences propres ainsi obtenues.

Tableau 7.5 – Variations des fréquences propres causées par les imprécisions de mesure

Paramètre modifié	Modification	f_1 (Hz)	f_2 (Hz)	f_3 (Hz)
\emptyset	\emptyset	179,31	494,26	603,57
Masse volumique ρ	+ 20,6 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	177,74	489,90	597,71
	+ 0,5 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	179,27	494,15	603,44
Longueur L	+ 0,5 mm	178,57	492,21	602,06
largeur l	+ 0,5 mm	179,32	494,32	596,63
Épaisseur e	+ 0,02 mm	179,91	495,88	605,42

7.

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta L}{L} + \frac{\Delta l}{l} + \frac{\Delta e}{e} \quad (7.3)$$

Imprécision sur la masse volumique – Une incertitude de $0,5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ sur la masse volumique entraîne une incertitude de l'ordre de $\pm 1,43 \text{ MPa}$ sur le module de YOUNG et une incertitude absolument négligeable sur le coefficient de POISSON. Cependant, une incertitude de l'ordre de $20 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ sur la masse volumique entraîne une incertitude de l'ordre de $\pm 56 \text{ MPa}$ sur le module de YOUNG et une incertitude de l'ordre de $\pm 0,03$ sur le coefficient de POISSON.

Imprécision sur la longueur de l'éprouvette – Une incertitude de $0,5 \text{ mm}$ sur la longueur de l'éprouvette entraîne une incertitude inférieure à $\pm 26,43 \text{ MPa}$ sur le module de YOUNG et une incertitude de l'ordre de $\pm 0,005$ sur le coefficient de POISSON.

Imprécision sur la largeur de l'éprouvette – Une incertitude de $0,5 \text{ mm}$ sur la largeur de l'éprouvette entraîne une incertitude de l'ordre de $\pm 0,36 \text{ MPa}$ sur le module de YOUNG et une incertitude de l'ordre de $\pm 0,03$ sur le coefficient de POISSON.

Imprécision sur l'épaisseur de l'éprouvette – Une incertitude de $0,02 \text{ mm}$ sur l'épaisseur de l'éprouvette entraîne une incertitude de l'ordre de $\pm 21,43 \text{ MPa}$ sur le module de YOUNG et une incertitude de l'ordre de $\pm 0,001$ sur le coefficient de POISSON.

Conclusion Les incertitudes sur les dimensions et sur la masse volumique de l'éprouvette n'entraînent donc pas une incertitude importante sur le module de YOUNG (une incertitude relative de moins de 2 %). Et cette incertitude peut être plus que divisée par 2 en déterminant la masse volumique de l'éprouvette par des mesures au pycnomètre à gaz. Les incertitudes sur les dimensions et sur la masse volumique de l'éprouvette peuvent par contre entraîner une incertitude relative jusqu'à environ 8 % sur le coefficient de POISSON).

7.4.2.5 Influence des imperfections géométriques sur la détermination des paramètres élastiques

L'obtention d'une éprouvette qui soit un parallélépipède rectangle « parfait » peut être laborieuse et très chronophage, aussi est-il avantageux de s'intéresser à l'influence des défauts de géométrie, que les éprouvettes bloc peuvent présenter après découpe et polissage mécanique, sur la détermination des paramètres viscoélastiques, afin d'estimer s'il est profitable de consacrer du temps à l'élaboration d'éprouvettes présentant une géométrie la plus exempte de défauts possible.

Les défauts de géométrie les plus couramment rencontrés lors de l'élaboration des éprouvettes concernent des défauts de rectitude, des défauts de planéité, des dimensions non constantes sur toute l'éprouvette etc. Les défauts dont l'influence a été évaluée, par des calculs en éléments finis sur des modèles successifs, sont les suivants :

- la section dans le plan (xy) est un parallélogramme non rectangle (cf. FIG. 7.15a et 7.15b) ;
- la section dans le plan (yz) est un parallélogramme non rectangle (cf. FIG. 7.16) ;
- la section dans le plan (yz) est un parallélogramme non rectangle (cf. FIG. 7.17) ;
- la section est trapezoïdale dans le plan (yz) (cf. FIG. 7.18) ;
- la section est trapezoïdale dans le plan (xy) (cf. FIG. 7.19) ;
- la section est trapezoïdale dans le plan (xz) (cf. FIG. 7.20) ;
- le bloc présente une courbure dans le plan (yz) (cf. FIG. 7.21) ;
- le bloc présente une courbure dans le plan (xz) (cf. FIG. 7.22) ;
- le bloc présente un épaississement des bords (cf. FIG. 7.23a et 7.23b) ;
- le bloc présente un amincissement des bords (cf. FIG. 7.24a) et b 7.24b ;
- L'éprouvette présente des porosités (cf. FIG. 7.25).

À noter que dans tous les cas les dimensions moyennes et la masse volumique moyenne sont identiques à celles de l'éprouvette de référence.

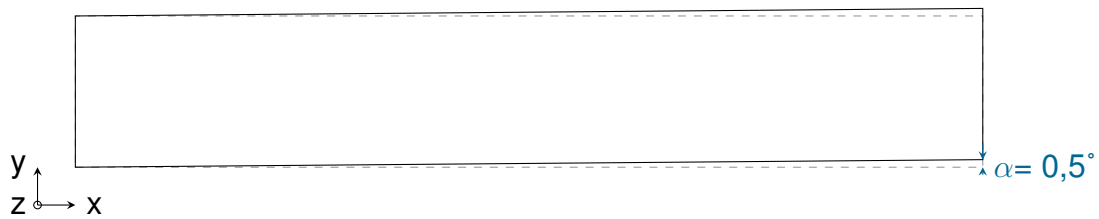
Pour chaque cas, les trois premières fréquences propres alors obtenues sont données dans le tableau 7.6.

Tableau 7.6 – Variations des fréquences propres causées par les défauts de géométrie

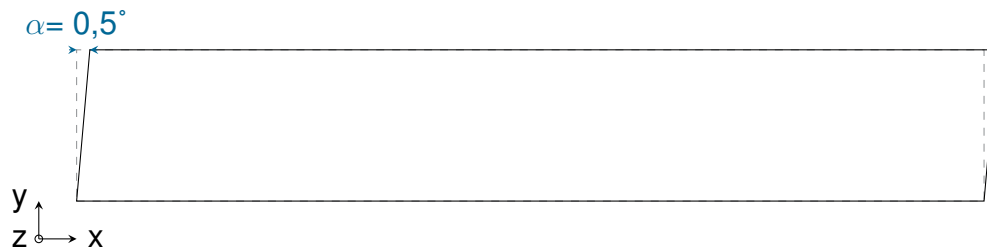
Défaut de géométrie	f_1 (Hz)	f_2 (Hz)	f_3 (Hz)	Imprécision sur le module de YOUNG	Imprécision sur le coefficient de POISSON
Ø	179,31	494,26	603,57		
7.15a	179,27	494,15	603,44	± 1,43 MPa	négligeable
7.15b	179,29	494,21	603,35	± 0,71 MPa	± 0,0007
7.16	179,56	494,86	601,59	± 8,93 MPa	± 0,01
7.17	179,30	494,13	601,14	± 0,36 MPa	± 0,01
7.18	179,32	494,19	601,24	± 0,36 MPa	± 0,01
7.19	179,30	494,14	601,21	± 0,36 MPa	± 0,01
7.20	179,30	494,12	601,15	± 0,36 MPa	± 0,01
7.21	179,40	494,38	601,11	± 3,57 MPa	± 0,01
7.22	179,33	494,44	605,00	± 3,21 MPa	± 0,01
7.23a	179,51	497,07	601,95	± 7,14 MPa	± 0,01
7.23b	180,80	498,28	603,84	± 53,21 MPa	± 0,02
7.24a	179,10	491,22	600,60	± 7,50 MPa	± 0,01
7.24b	177,82	490,06	598,74	± 53,21 MPa	± 0,001
7.25	179,34	494,54	606,79	± 1,07 MPa	± 0,01

Pour les défauts testés, l'incertitude sur le module de YOUNG reste très raisonnable (au pire, on constate une incertitude relative de l'ordre de 1,7 %) et l'incertitude relative sur le coefficient de POISSON ne dépasse pas les 6 %.

Il n'apparaît donc pas avantageux d'accorder trop de temps au perfectionnement de



(a) Déviation de $0,5^\circ$ par rapport à $(O\vec{x})$



(b) Déviation de $0,5^\circ$ par rapport à $(O\vec{y})$

FIGURE 7.15 – Défaut de rectitude dans le plan (xy)

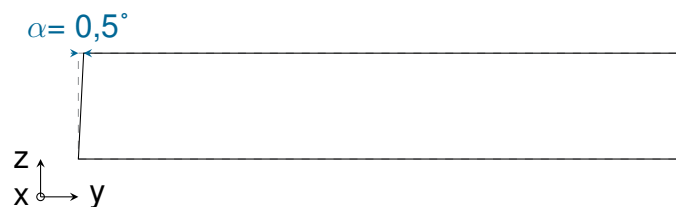


FIGURE 7.16 – Défaut de rectitude dans le plan (yz) – déviation de $0,5^\circ$ par rapport à $(O\vec{z})$

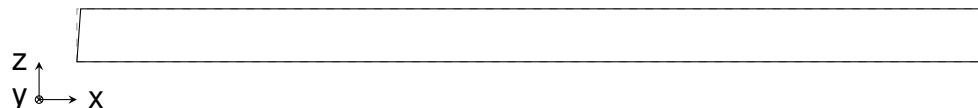


FIGURE 7.17 – Défaut de rectitude dans le plan (xz) – déviation de 4° par rapport à $(O\vec{z})$

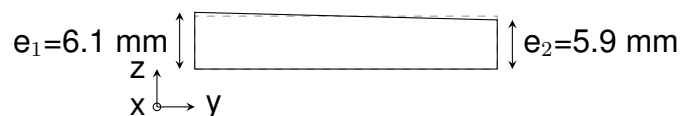


FIGURE 7.18 – Section trapézoïdale dans le plan (yz)

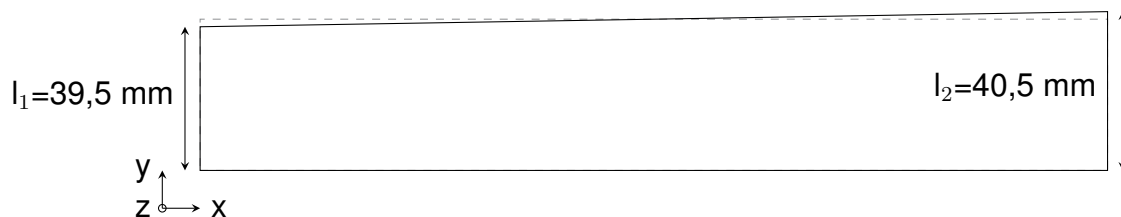


FIGURE 7.19 – Section trapézoïdale dans le plan (xy)

la géométrie des éprouvettes. Par la suite, nous considérons donc que l'analyse modale permet de déterminer le module de YOUNG à $\pm 0,05$ GPa. L'analyse modale, en plus

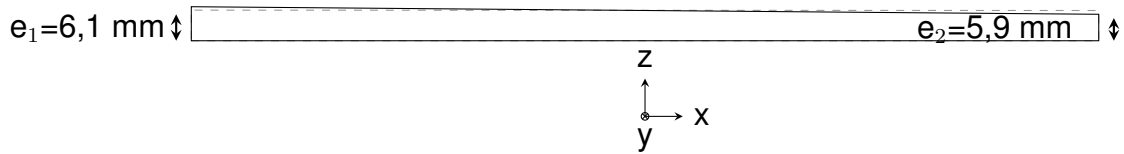


FIGURE 7.20 – Section trapézoïdale dans le plan (xz)

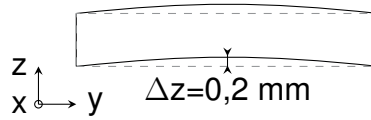


FIGURE 7.21 – Courbure dans le plan (yz)

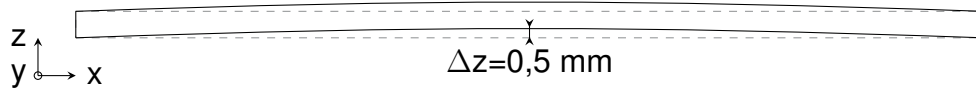
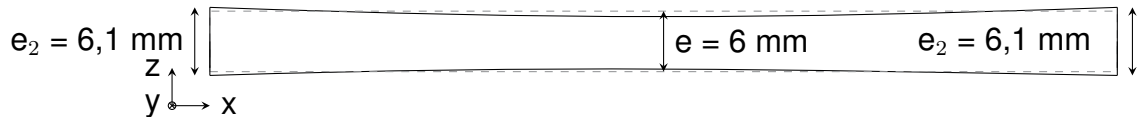
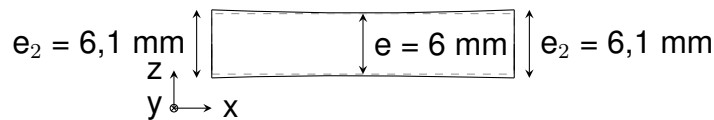


FIGURE 7.22 – Courbure dans le plan (xz)



(a) Dans la longueur

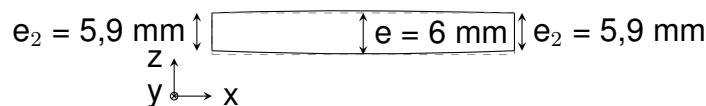


(b) Dans la largeur

FIGURE 7.23 – Épaissement des bords



(a) Dans la longueur



(b) Dans la largeur

FIGURE 7.24 – Amincissement des bords

d'être une méthode de caractérisation mécanique non destructive, rapide, peu coûteuse et adaptée à des géométries d'éprouvettes non normées, s'avère donc relativement précise pour la détermination du module élastique des matériaux de notre étude.

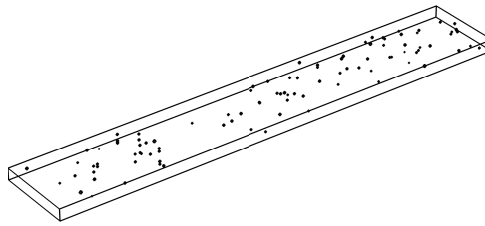


FIGURE 7.25 – Présence d'une centaine de porosités, d'un diamètre moyen de 1 mm, réparties aléatoirement dans l'éprouvette

7.4.3 Essais d'impact par chute de masse

Les chocs sont l'une des principales causes de rupture fragile des matériaux aussi est-il primordial de déterminer la sensibilité de ces derniers à ce type de sollicitation. De nombreux essais permettent d'évaluer la résistance à la rupture des matériaux. Deux types d'essais sont présentés dans cette partie : les essais de choc CHARPY instrumenté et les essais de choc multiaxial par chute de masse, qui ont été, dans le cadre de ce travail, réalisés avec la même machine, à savoir la machine d'impact à puits de chute CEAST 9340 d'INSTRON®.

7.4.3.1 Notions de base

Le principe général d'un essai de choc multiaxial par chute de masse [187] est de laisser tomber une masse d'une hauteur donnée, perpendiculairement à une plaque et à caractériser le type de défaillance ou de comportement obtenu pour une énergie cinétique appliquée donnée (FIG. 7.26)). Dans le cas du choc multiaxial instrumenté, qui fait l'objet des normes ISO 6603-02 et ASTM D 3763, la caractérisation du comportement à l'impact repose sur les relations force-déplacement ou force-temps au cours du choc. Le principe du choc CHARPY [187] est celui de la flexion d'une éprouvette (avec ou sans entaille) reposant sur deux appuis simples, avec charge centrale. Il fait l'objet de la norme NF EN 179-2 pour le choc CHARPY instrumenté. Le comportement du matériau est déterminé à partir de diagrammes force-flèche, enregistrés pendant toute la durée de l'essai. La résistance au choc CHARPY est exprimé sous forme de résilience, qui est l'énergie absorbée rapportée à la section (à la section sous entaille pour une éprouvette entaillée), exprimée en J m^{-2} . Cette énergie est dépendante de la géométrie de l'éprouvette, notamment de son rapport d'élancement⁸ D/h où D est la distance entre les appuis de l'éprouvette et h son épaisseur.

7.4.3.2 Dispositif expérimental

La machine d'impact à puits de chute CEAST 9340 d'INSTRON® (FIG. 7.27) est utilisée pour réaliser les essais de choc multiaxial instrumenté et les essais choc CHARPY instrumenté. Ses spécifications sont données dans le tableau 7.7.

8. La résilience augmentant avec D/h

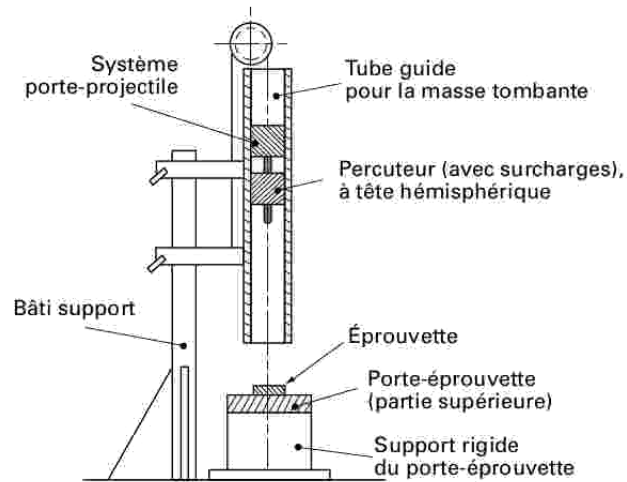


FIGURE 7.26 – Dispositif d'un essai de choc multiaxial par chute de masse, d'après la norme ISO 6603



FIGURE 7.27 – Machine d'impact à puits de chute CEAST 9340 d'INSTRON®

Les principales spécifications de la machine sont données dans le tableau 7.7.

Tableau 7.7 – Spécification de la machine d'impact à puits de chute CEAST 9340 d'INSTRON®

Hauteur d'impact (m)	0,03 - 1,10
Masse de l'impacteur (kg)	1,00 – 37,5
Vitesse d'impact (m.s^{-1})	0,77 – 4,65
Énergie d'impact (J)	0,30 – 405

Les embouts de la tête de percuteur et les supports d'éprouvettes sont interchangeables pour répondre au besoin de l'essai. Dans le cas des essais de choc multiaxial,

une tête hémisphérique (FIG. 7.28a) est montée sur le percuteur et le porte-éprouvette, un support annulaire, (FIG. 7.29a). comporte un système de bridage qui permet d'appliquer une force de serrage d'intensité voulue pour maintenir les échantillons entre le support et la bague de serrage. Dans le cas des essais de choc CHARPY, le support (FIG. 7.29b) est constitué de 2 appuis simples et d'un dispositif permettant de centrer l'entaille entre les deux points d'appui afin que le mouton CHARPY (FIG. 7.28b) applique une charge centrale. Le percuteur est équipé de jauges de déformation ou d'un trans-

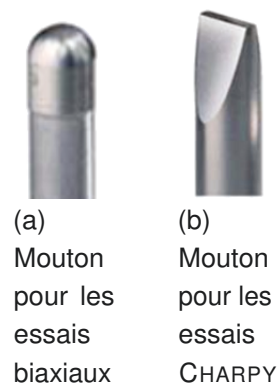


FIGURE 7.28 – Types de moutons utilisés

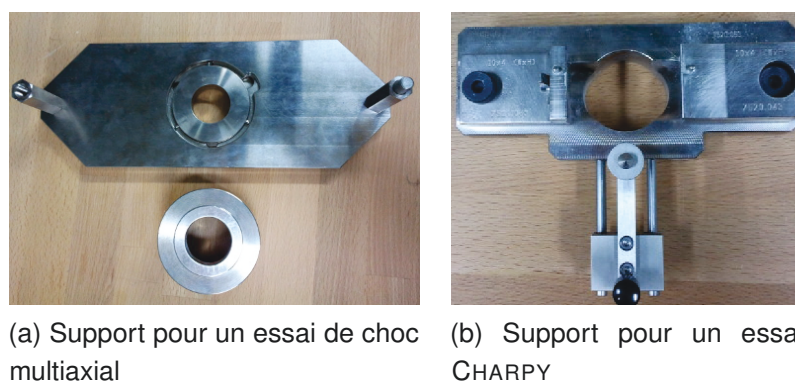


FIGURE 7.29 – Supports d'éprouvette utilisés

ducteur de charge piézoélectrique permettant de mesurer les efforts résultant du choc. Les éprouvettes utilisées pour les essais de choc multiaxial sont des plaques planes carrées, de côté 60 mm et d'épaisseur 6 mm (cf. FIG. 7.30a). Elles sont encastrées. La surface des éprouvettes est lubrifiée, afin de minimiser les frottements. Pour les essais de choc CHARPY entaillé, les éprouvettes (cf. FIG. 7.30b) sont de dimensions moyennes 80×10×6 mm. Les dimensions des éprouvettes sont mesurées au pied à coulisse, avec une précision de 0,02 mm.

Elles sont entaillées avec un type d'entaille en V (rayon en fond d'entaille de 0,25 mm). Les entailles sont réalisées avec une entailleuse CEAST d'INSTRON®.

Un minimum de 5 éprouvettes (généralement 10 ou 15) ont été utilisées par lot testé.

Les protocoles expérimentaux pour les essais d'impact par chute de masse, caractérisés notamment par l'énergie d'impact E , la vitesse d'impact v ainsi que la hauteur h

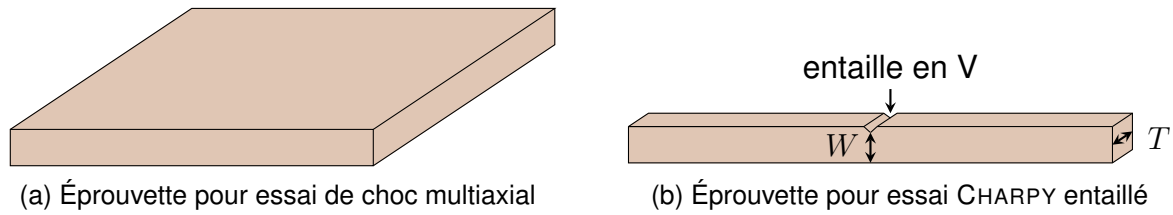


FIGURE 7.30 – Éprouvette pour essai CHARPY entaillé

de laquelle la masse m est lâchée (en l'absence de frottements, ces grandeurs sont reliées par l'équation 7.4), sont donnés dans le tableau 7.8 pour les thermodurcissables chargés de particules et les composites renforcés de fibres de verre.

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = mgh \quad (7.4)$$

Tableau 7.8 – Protocoles d'essais d'impact à chute de masse pour les thermodurcissables chargés de particules (TD) et les composites renforcés de fibre de verre (FGRC)

	Choc multiaxial		CHARPY entaillé	
	TD	FGRC	TD	FGRC
Énergie d'impact (J)	10,016	232,96	9,97	25,78
Vitesse d'impact (m s^{-1})	2,54	4,54	2,52	1,98
Hauteur de chute (m)	0,329	1,05	0,325	0,2
Masse (kg)	3,105	4,54	2,52	13,140

Ces protocoles expérimentaux ont été mis au point lors d'essais préliminaires d'impact par chute de masse sur des lots d'éprouvettes de thermodurcissables vierges et de thermodurcissables renforcés de fibres de verre. Les énergies d'impact ont été choisies afin de parvenir à chaque fois à la rupture des éprouvettes testées.

7.4.3.3 Analyse des résultats

La figure 7.31 représente un exemple des courbes caractéristiques force-flèche obtenues pour différents types de défaillance dans le cas d'essais de choc CHARPY instrumenté. Et la figure 7.32 donne la définition des points singuliers (indice M pour le maximum, indice R pour la rupture et indice T pour la fin de l'essai) pour lesquels sont relevés :

- la force F ;
- la flèche Y ;
- le temps t .

La figure 7.33 représente un exemple des courbes caractéristiques force-flèches obtenues pour différents types de rupture, ainsi que l'allure caractéristique des éprouvettes après essai, dans le cas d'essais de choc multiaxial instrumenté.

7.4. Essais de caractérisation mécanique utilisés

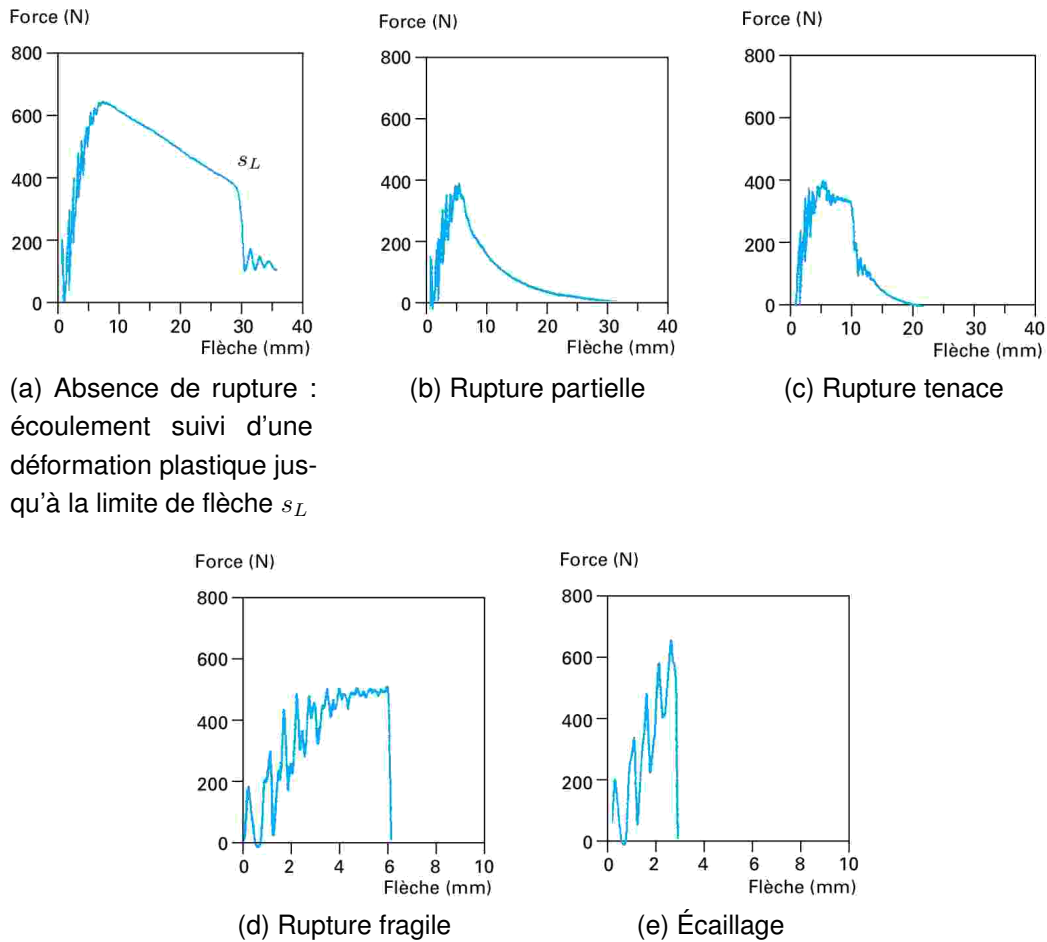


FIGURE 7.31 – Exemple de courbes caractéristiques force-flèche pour différents types de défaillance en choc CHARPY instrumenté, d'après la norme ISO 179-2 et [187]

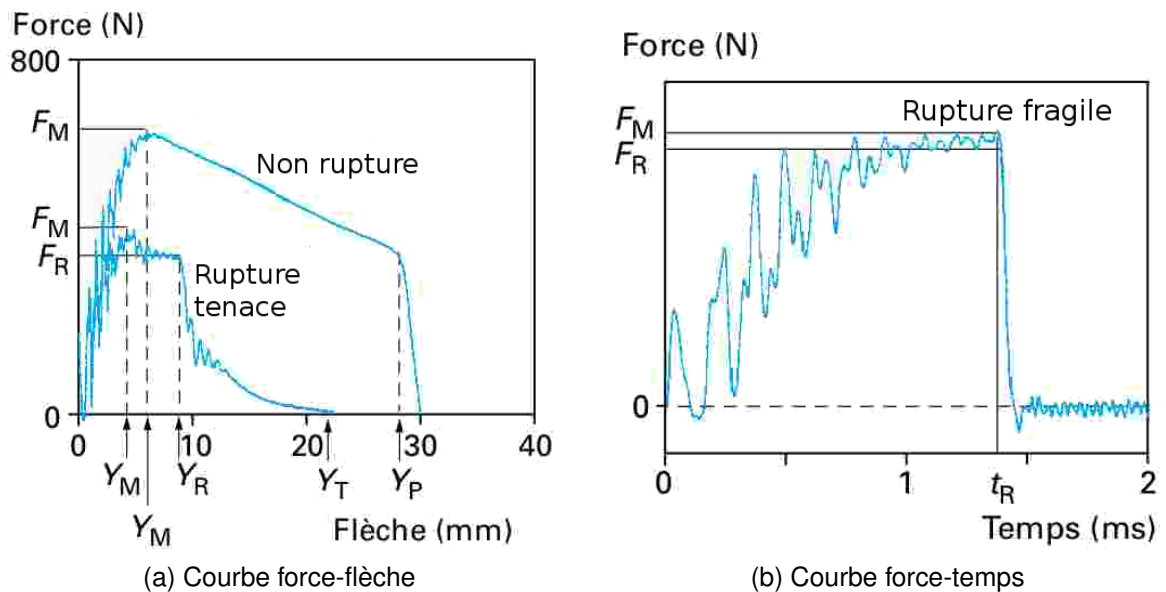


FIGURE 7.32 – Définition des points singuliers en choc CHARPY instrumenté, d'après la norme ISO 179-2

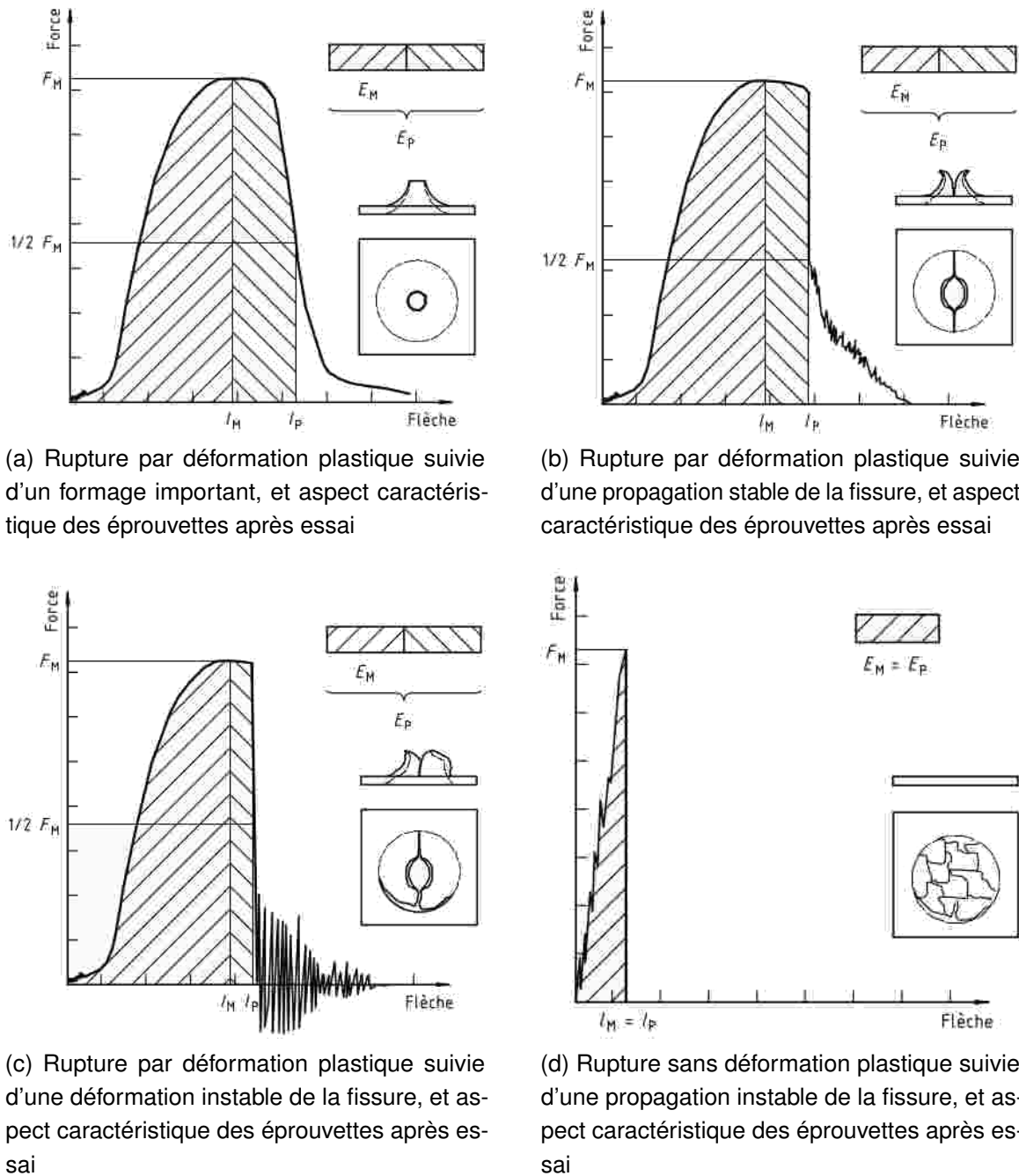


FIGURE 7.33 – Exemple de courbes force-flèche dans le cas d'essais de choc multiaxial instrumenté, et aspects caractéristiques des éprouvettes après essais (cas d'éprouvettes lubrifiées), d'après la norme ISO 6603-2

La machine d'impact à puits de chute CEAST 9340 d'INSTRON® est associée à la plateforme logicielle CeastVIEW. Lors de l'établissement des protocoles, il est possible de décider quels points singuliers seront affichés automatiquement sur la courbe Force-temps à la fin de l'essai. Dans le cadre de cette étude, les points singuliers automatiquement définis les suivants :

- le point M où le maximum F_M de la force est atteint ;
- le point D début de l'essai, point pour lequel la force F_D vaut 0,80 % de F_M ;

7.4. Essais de caractérisation mécanique utilisés

- le point T de fin de l'essai, point après le pic de force où la force F_T vaut 1 % de F_M .

Les grandeurs disponibles à la fin d'un essai sont listées dans le tableau 7.9 pour les essais de choc multiaxial et CHARPY entaillé.

Tableau 7.9 – Grandeurs disponibles après un essai de choc multiaxial et après un essai CHARPY entaillé

Choc multiaxial	CHARPY entaillé
Index de ductilité	Résilience ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
Force d'endommagement (N)	Résistance à l'impact ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
Énergie maximale (J)	Index de ductilité
Force maximale (N)	Déformation maximale (mm)
Déformation à la perforation (mm)	Énergie maximale (J)
Énergie de perforation (J)	Force maximale (N)
Force de perforation (N)	Déformation à la rupture (mm)
	Énergie de rupture (J)
	Énergie totale (J)

Pour un essai CHARPY entaillé, la résilience R est le rapport de l'énergie totale E_T sur la section sous entaille :

$$R = \frac{E_T}{WT} \quad (7.5)$$

où W est la largeur sous entaille et T est l'épaisseur de l'éprouvette (cf. FIG. 7.30b). L'énergie est obtenue par intégration, elle correspond à l'aire de la surface située sous la courbe force/flèche. La résistance à l'impact R_I est calculée au point de rupture, comme le rapport de l'énergie au point de rupture E_R sur la section sous entaille :

$$R_I = \frac{E_R}{WT} \quad (7.6)$$

Le point de rupture étant défini dans le protocole d'essai comme le point, après le pic de force, pour lequel la force est réduite de 5 % par rapport à la force maximale :

$$F_R = 0,95F_M \quad (7.7)$$

où F_M est la force maximale, et F_R est la force au point de rupture (cf. FIG. 7.34b)

Un exemple de courbe type pour l'essai multiaxial est donné FIG. 7.34a tandis qu'un exemple de courbe pour un essai CHARPY entaillé est donné FIG. 7.34b.

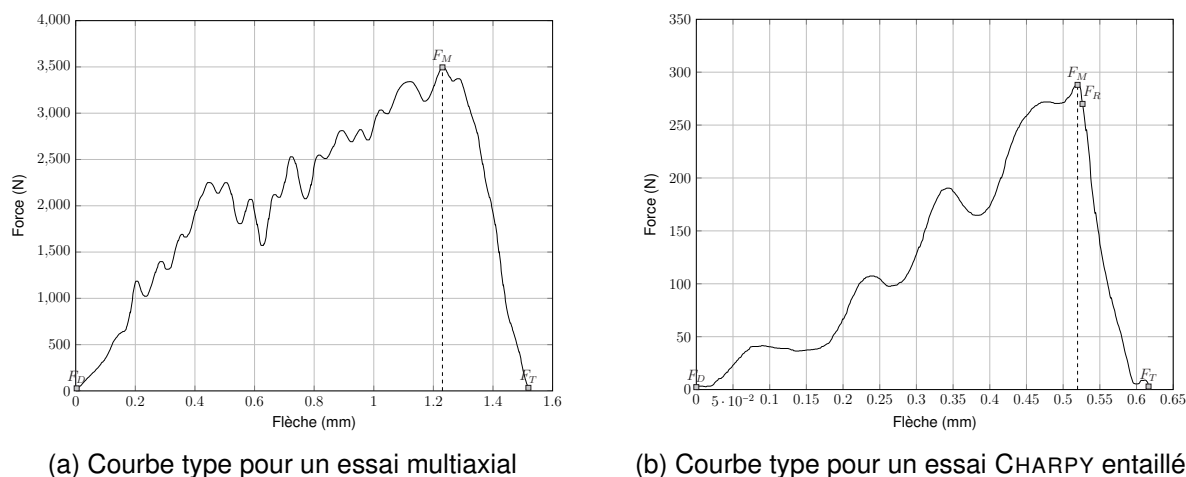


FIGURE 7.34 – Exemples de courbe force-flèche pour les essais d'impact par chute de masse

7.5 Préparation des éprouvettes et principe de l'étude d'une formulation

7.5.1 Matériaux préparés

Les composites fabriqués pour cette étude sont nombreux, listés dans le tableau B.1 annexe B dans lequel est de plus indiquée leur désignation utilisée dans ce manuscrit. La nomenclature utilisée est la suivante : les trois premières lettres désignent la matrice utilisée :

- Eny pour Enydyne® H 68372 TA ;
- Mom pour Derakane Momentum™ 411-350 ;
- Der pour Derakane® 8084.

le nombre suivant, compris entre 0 et 0,1, désigne la fraction massique de renfort dans la matrice. Les deux ou trois lettres suivantes désignent le type de renfort :

- C30B pour la montmorillonite Cloisite® 30B ;
- S9 pour la sépiolite Pangel S9 ;
- gen pour le CSR Genioperl® P52 ;
- par pour le CSR Paraloid EXL™ 2691 ;

Enfin, le suffixe -FGRC désigne les composites renforcés de fibres de verre, et les suffixes -PS et -MC désignent le procédé de préparation des composites renforcés de fibres de verre, respectivement la projection simultanée et le moulage au contact.

7.5.2 Préparation des éprouvettes

7.5.2.1 Composites renforcés de nanoargile et/ou d'une phase élastomère

Pour chaque formulation de composites non renforcés fibres de verre, de un à trois lots de deux plaques de dimensions différentes (environ 80 mm×300 mm×6 mm,

nommée ci-après plaque 01 et 160 mm×300 mm×6 mm, nommée ci-après plaque 02) ont été fabriquées en utilisant les procédés de fabrications détaillés plus haut. Ces plaques ont ensuite été découpées à la scie à bande, puis polies mécaniquement pour obtenir des éprouvettes de différentes dimensions, adaptées aux essais à effectuer. Le tableau 7.10 résume les dimensions des éprouvettes utilisées pour les différents essais, tandis que la figure 7.35 représente la façon dont les plaques ont été découpées. Les bordures des plaques sont éliminées lors de la découpe, car l'épaisseur des plaques n'est pas uniforme à proximité des bords du moule. Pour chaque lot fabriqué, une réserve de matériau est conservée afin de pouvoir redécouper des éprouvettes en cas de besoin. À noter que les dimensions des éprouvettes pour l'analyse modale ont été choisies de façon à pouvoir ensuite découper dedans toutes les éprouvettes nécessaires aux autres essais. Ainsi, les éprouvettes pour les essais d'impact par chute de masse, pour la caractérisation de la morphologie etc. sont toutes découpées dans les éprouvettes pour l'AME, de façon à effectuer, pour chaque lot, les différents essais sur un même matériau.

Tableau 7.10 – Dimensions des éprouvettes pour les différents essais réalisés sur les composites non renforcés de fibre de verre

Dimensions des éprouvettes	Nombre d'éprouvettes par lot de formulation	Type d'essai
40 mm×240 mm×6 mm	01	AME
120 mm×240 mm×6 mm	01	AME
80 mm×10 mm×6 mm	10	CHARPY entaillé
60 mm×60 mm×6 mm	7	choc multiaxial
60 mm×10 mm×4 mm	6	viscoanalyseur
40 mm×10 mm×6 mm	3	microscopie
10 mm×10 mm×6 mm	4	DRX

7.5.2.2 Composites renforcés de fibres de verre

Afin de pouvoir les comparer aux matériaux composites de l'entreprise STIRAM, partenaire de ce travail de recherche, les composites renforcés de fibres de verre fabriqués pour cette étude l'ont été en utilisant les mêmes procédés de fabrication (le moulage au contact et la projection simultanée). Ce qui permet d'obtenir une épaisseur de matériau, et des fractions massiques de fibres de verre similaires. Pour chaque formulation de composites renforcés de fibres de verre réalisés par moulage au contact, deux lots ont été fabriqués. Pour ceux réalisés par projection simultanée, un seul lot a été fabriqué. Les composites renforcés de fibres de verre sont fabriqués sous forme de plaques de grandes dimensions (environ 500 mm×400 mm×7 mm) dans lesquelles

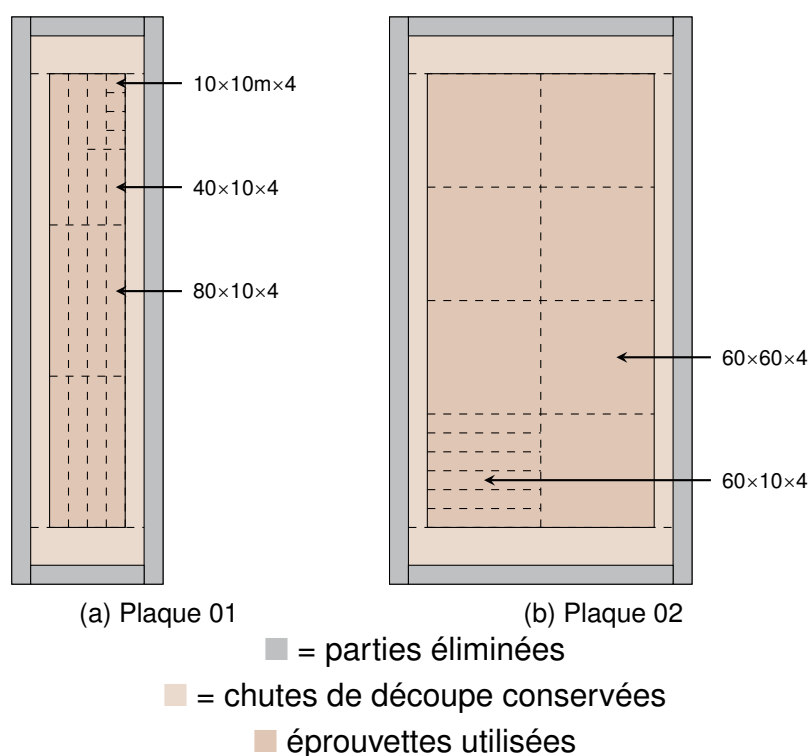


FIGURE 7.35 – Représentation de la découpe des plaques 01 et 02

sont découpées des plaques 400 mm×400 mm×7 mm pour l'AME. Dans ces dernières sont découpées (cf. FIG. 7.36) les éprouvettes pour les essais d'impact par chute de masse (cf. TAB. 7.11). Dans le cas de la projection simultanée, l'épaisseur de fibres et de résine n'est pas homogène sur les bords de la plaque, et de la même façon, dans le cas du moulage au contact, il est difficile d'imprégner uniformément de résine les mats découpés. C'est pourquoi de larges bordures sont éliminées lors de la découpe.

Tableau 7.11 – Dimensions des éprouvettes pour les différents essais réalisés sur les composites renforcés de fibre de verre

Dimensions des éprouvettes	Nombre d'éprouvettes par lot de formulation	Type d'essai
400 mm×300 mm×7 mm	01	AME
80 mm×5 mm×7 mm	26	CHARPY entaillé
60 mm×60 mm×7 mm	24	choc multiaxial

7.5.3 Principe de l'étude d'une formulation

Cette section détaille de quelle façon une formulation est étudiée, en présentant les essais effectués pour obtenir les caractéristiques mécaniques qui nous intéressent

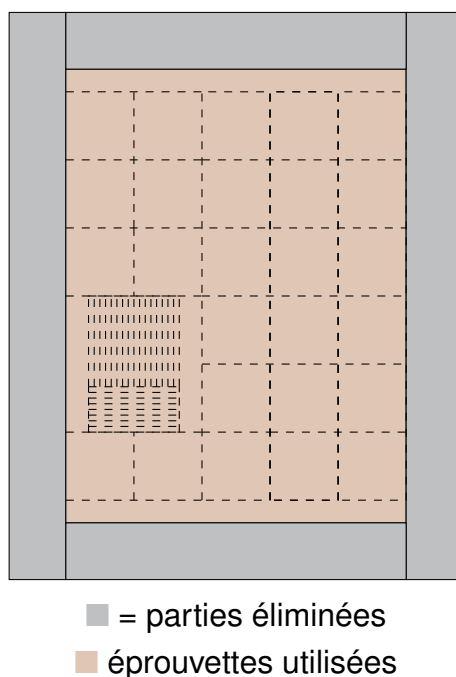


FIGURE 7.36 – Représentation de la découpe des plaques de composites renforcés de fibres de verre

dans le cadre de cette étude puis en expliquant de quelle façon les « performances » d'un matériau sont évaluées.

7.5.3.1 Déterminations des caractéristiques mécaniques

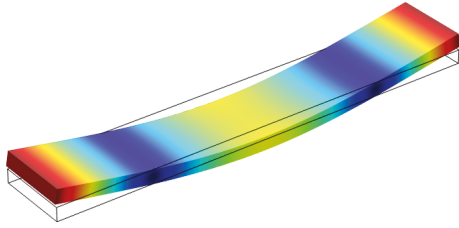
La détermination du module élastique et de l'amortissement modal des matériaux s'effectue en utilisant l'analyse modale expérimentale, méthode décrite dans la section 7.4.2 p. 115. Pour chaque lot de deux éprouvettes de dimensions différentes (40 mm×240 mm×6 mm et 120 mm×240 mm×6 mm), les fréquences propres et l'amortissement modal sont déterminés pour chaque plaque à partir de 3 essais d'impact au marteau de choc. Le module de YOUNG est obtenu par un recalage fréquentiel de la première fréquence propre de flexion modélisée sur la première fréquence propre réelle obtenue par lissage de la FRF. Les 2 premiers modes propres des deux géométries de plaque sont représentés FIG. 7.37.

Pour chaque formulation, le module de YOUNG donné est la moyenne des modules obtenus pour les différents lots de deux plaques de dimensions différentes et l'amortissement modal donné est la moyenne, sur l'ensemble des plaques d'un même lot, de l'amortissement modal du premier mode de flexion.

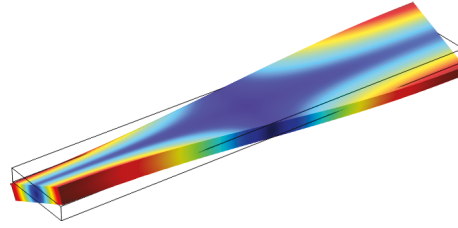
La détermination de la résilience s'effectue par des essais de choc CHARPY instrumenté sur des éprouvettes avec entaille en V (cf. la section 7.4.3 p. 127). Pour chaque lot de formulation, une dizaine d'éprouvettes au minimum sont impactées. La moyenne est faite sur tous les lots d'une même formulation pour obtenir la résilience du matériau correspondant.

FIGURE 7.37 – 1^{er}s modes de flexion et de torsion

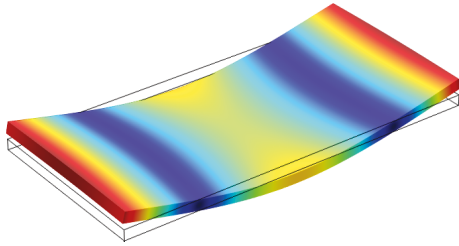
(a) 1^{er} mode de flexion pour la plaque
40 mm×240 mm×6 mm, vers 200 Hz



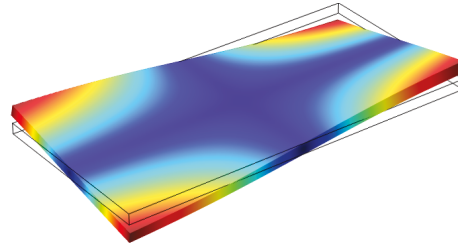
(b) 1^{er} mode de torsion pour la plaque
40 mm×240 mm×6 mm, vers 800 Hz



(c) 1^{er} mode de flexion pour la plaque
120 mm×240 mm×6 mm, vers 220 Hz



(d) 1^{er} mode de torsion pour la plaque
120 mm×240 mm×6 mm, vers 270 Hz



7.5.3.2 Évaluation des « performances » du matériau

Les « performances » d'un matériau fabriqué sont évaluées, en termes de rigidification et d'efficacité du procédé de mise en œuvre, en utilisant un modèle de HALPIN-TSAI modifié, adapté à chaque type de composite étudié :

- le modèle est utilisé pour estimer les modules élastiques minimal et maximal, modules auxquels est alors comparé le module élastique expérimental ;
- les paramètres du modèle, liés à la morphologie, sont déterminés par rétrocalcul à partir des rigidités expérimentales obtenues pour différents taux de renfort, ce qui permet d'obtenir des renseignements sur la morphologie réelle du composite.

Troisième partie

Résultats et discussion

Chapitre 8

Mise au point du procédé de dispersion et d'exfoliation de la montmorillonite Cloisite® 30B dans une matrice thermodurcissable

Sommaire

8.1	La montmorillonite Cloisite® 30B	141
8.2	Sélection du mode de préparation des suspensions	143
8.2.1	Détermination des paramètres du mélange mécanique	144
8.2.2	Détermination des paramètres de la sonication	146
8.3	Conclusion	150

Ce chapitre détaille la mise au point du procédé de dispersion et d'exfoliation de la montmorillonite Cloisite® 30B dans une matrice thermodurcissable Momentum™ 411-350. Dans un premier temps, les données concernant la MMT sont présentées, puis les considérations menant au choix du mode de préparation sont introduites. Enfin, la détermination des paramètres du mode de préparation est présenté.

8.1 La montmorillonite Cloisite® 30B

La distance interfoliaire de la montmorillonite organomodifiée est vérifiée par DRX. Le diffractogramme de poudre de Cloisite® 30B est présenté FIG. 8.1. D'après la relation de BRAGG (cf. EQ. (8.1)), la distance interfoliaire de la montmorillonite Cloisite® 30B est de 18,15 Å, ce qui concorde avec la valeur de 18,5 Å donnée par le fournisseur (cf. section 6.2.1 p.104).

$$\lambda = 2d_{001} \sin \theta \quad (8.1)$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement X la source¹, θ l'angle de diffraction et d_{001} la distance entre les feuillets. D'après la fiche technique de la Cloisite® 30B fournie

1. $\lambda=1,5406$ Å dans le cadre de notre étude.

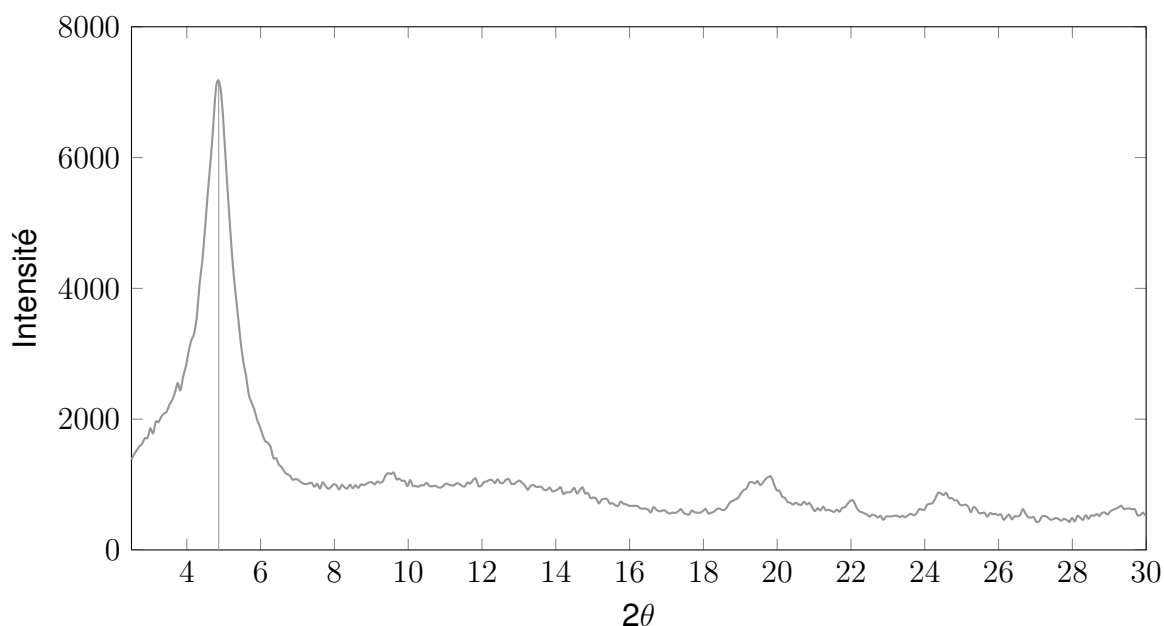


FIGURE 8.1 – Diffractogramme de la Cloisite® 30B

par le distributeur, la montmorillonite se présente sous forme d'agrégats de particules primaires, agrégats de diamètre variant entre 2 μm et 13 μm (cf. section 6.2.1 p. 104), ce qui peut être confirmé par l'observation, en mode microscopie électronique à balayage par transmission (cf. FIG. 8.2).

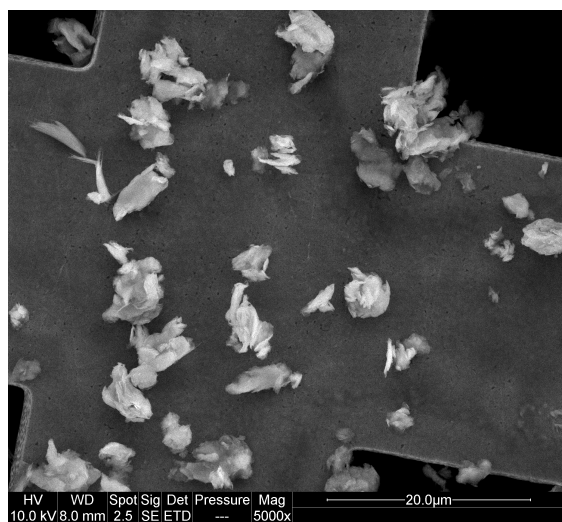
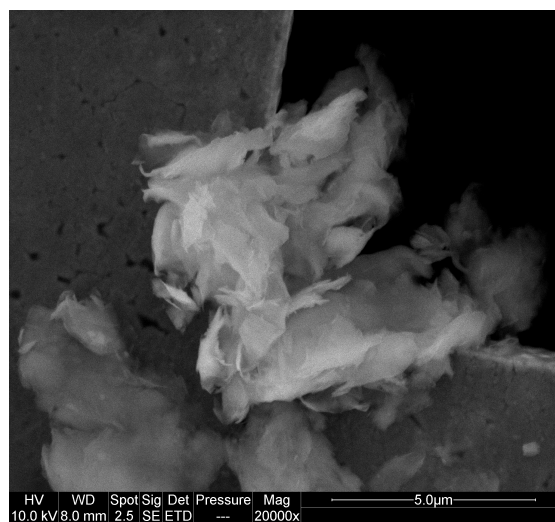
(a) Grossissement $\times 5\,000$ (b) – Grossissement $\times 20\,000$

FIGURE 8.2 – Micrographies en mode STEM de Cloisite® 30B

Dans l'objectif de préparer des composites matrice TD/MMT présentant les meilleures propriétés en terme de rigidité, il est nécessaire de casser les agrégats, puis d'intercaler les chaînes de prépolymère et de styrène copolymérisable entre les feuillets de silicate, voire de réussir à exfolier ces feuillets. Si les agrégats demeurent, le composite obtenu sera un microcomposite présentant des propriétés semblables à celles des composites particuliers standards. Il est donc nécessaire de mettre au

point un procédé de préparation permettant de casser les agrégats, et d'intercaler, voire d'exfolier, les feuillets des particules primaires.

8.2 Sélection du mode de préparation des suspensions

L'état de l'art sur les nanocomposites matrice thermodurcissable/nanoargile lamellaire met en évidence l'importance d'obtenir une bonne dispersion des nanoparticules et d'exfolier les feuillets de silicate. Le mélange mécanique est une technique largement utilisée pour la dispersion de microparticules dans les polymères. Elle apparaît aussi comme intéressante pour l'élaboration de nanocomposites. Les paramètres qui influencent le processus de mélange sont la température², la vitesse et la durée de mélange ainsi que la conception de la pale utilisée [118]. En effet, les tourbillons formés par la pale génèrent des forces de cisaillement qui peuvent casser les liaisons de VAN DER WAALS entre les plaquettes de nanoargile et conduire à l'exfoliation. Par conséquent, la conception de la pale est également un paramètre important dans ce processus. MIRONI-HARPAZ et SIEGMANN [115] ont constaté qu'effectuer le mélange à des températures élevées diminue le degré d'intercalation et ne présente aucun avantage par rapport au mélange à des températures plus basses. D'après eux, il est possible que la viscosité plus basse de la matrice, à des températures élevées, cause un cisaillement moins important au cours du mélange, ce qui entraverait le processus d'intercalation et d'exfoliation. Induire des niveaux élevés de cisaillement pendant des périodes prolongées favorise l'intercalation et l'exfoliation des feuillets de silicate et conduit à une meilleure dispersion des particules d'argile [115]. Les résines utilisées contiennent une proportion importante de styrène³, et ont une viscosité relativement peu élevée (qui augmente avec l'ajout de nanoargile) c'est pourquoi dans le cadre de cette étude, nous avons décidé d'effectuer le mélange mécanique à température ambiante avec utilisation d'un bain de glace pour refroidir le mélange au besoin. L'utilisation d'ultrasons est régulièrement associée au mélange mécanique [118]. La sonication est basée sur la transmission de vibrations à haute énergie dans une région localisée, provoquant la séparation des plaquettes de nanoargile [118]. Toutefois, ces vibrations conduisent à un échauffement localisé significatif, c'est pourquoi cette technique est associée à l'utilisation d'un bain de glace pour dissiper plus efficacement la chaleur produite et ainsi éviter d'initier la réaction d'auto-polymérisation pendant le mélange.

Le principe du procédé de préparation des suspensions est celui indiqué dans la section 7.1 p. 108.

Pour avoir un point de comparaison, une série d'éprouvettes de référence ont été fabriquées en utilisant le procédé suivant :

2. La température de traitement affecte la viscosité du mélange et peut influencer l'obtention de l'exfoliation.

3. Qui est un composé organique volatil.

- pesée et incorporation de la fraction massique de montmorillonite dans 300 mL de Momentum™ 411-350 ;
- mélange manuel pendant 2 minutes ;
- incorporation du système catalytique et mélange manuel pendant 1 minute ;
- remplissage d'un moule métallique de forme parallélépipédique de 160 mm×40 mm×40 mm, recouvert d'un agent de démoulage ;
- après réticulation, recuit de l'éprouvette à 80 °C pendant trois heures.

Les valeurs de rigidité alors obtenues par AME sont données dans le tableau 8.1, dans lequel sont ajoutées les rigidités modélisées en utilisant les bornes de REUSS et VOIGT (cf. section 5.5.1.1 p. 78).

Tableau 8.1 – Valeurs expérimentales et encadrement théorique de la rigidité – Mélange manuel de montmorillonite dans une matrice Momentum™ 411-350

$\omega_r^1(\%)$	Module élastique (GPa)		
	Valeurs expérimentales	borne de REUSS	borne de VOIGT
0	3,2	3,2	3,2
2,5	3,3	3,23	3,72
5	3,3	3,27	4,26

¹ fraction massique de renfort

Les estimations sont effectuées en utilisant un module élastique de 50 GPa pour les agglomérats de montmorillonite, ce qui est un ordre de grandeur utilisé dans la littérature [188–190]. L'incorporation de montmorillonite dans une résine thermodurcissable, en utilisant uniquement un mélange manuel mène à des composites ne présentant pas de rigidification notable.

8.2.1 Détermination des paramètres du mélange mécanique

La plage de vitesse de rotation du mélangeur mécanique utilisé s'étend de 0 à 2 000 rpm. L'objectif étant de casser les agrégats par cisaillement, il semble logique d'appliquer la vitesse de rotation la plus élevée. Cependant, à vitesse de rotation élevée, une importante quantité de bulles d'air est incorporée dans le mélange et n'est pas éliminée, même après un temps de repos d'une heure et passage dans un bain à ultrasons. Pour évaluer l'impact de la présence d'une grande quantité de porosité au sein du matériau, une éprouvette de Momentum™ 411-350 non chargée a été préparée après avoir mélangé mécaniquement la résine à 2 000 rpm pendant une heure. Sa rigidité et son amortissement sont mesurés par AME et comparés à ceux de l'éprouvette de référence pour la Momentum™ 411-350. Les valeurs obtenues sont données dans le tableau 8.2.

La rigidité de l'éprouvette fabriquée après mélange mécanique à 2 000 rpm pendant

8.2. Sélection du mode de préparation des suspensions

Tableau 8.2 – Rigidité et amortissement de blocs de Momentum™ 411-350 vierge, préparé par mélange manuel et mélange mécanique à 2 000 rpm

Mélange manuel		Mélange mécanique	
Rigidité (GPa)	Amortissement (%)	Rigidité (GPa)	Amortissement (%)
3,2	0,70	3,0	0,85

une heure est plus basse que celle de l'éprouvette de référence, tandis que son amortissement est plus élevé. Ces différences sont probablement dues à la présence de nombreuses porosités dans l'éprouvette réticulée, porosités visibles à l'œil nu à la surface de l'éprouvette. Le même type d'essai est effectué avec une vitesse de mélange de 1 500 rpm et dans ce cas, l'éprouvette fabriquée présente une rigidité et un amortissement comparables à ceux de l'éprouvette non chargée de référence. Par la suite, la vitesse du mélange est fixée à 1 500 rpm et l'influence du temps de mélange est testée en prélevant une quantité de suspension de résine chargée de MMT après 30 min, 60 min, 90 min, 120 min et 150 min et en analysant les diffractogrammes obtenus. Le tableau 8.3 résume les principaux résultats obtenus et la figure 8.3 représente, en fonction du temps de mélange, différents diffractogrammes pour la formulation à 5 % en masse de montmorillonite.

Tableau 8.3 – Influence du temps de mélange, à 1 500 rpm, sur la présence d'agrégats

Temps de mélange (min)	2,5% en masse de MMT	5% en masse de MMT
0	1 pic à 1,82 nm	1 pic à 1,82 nm
30	1 pic 1,82 nm – Apparition d'un épaulement à 3,81 nm	
60	1 pic 1,82 nm – 1 pic à 3,81 nm	
90		1 pic 1,82 nm – Apparition d'un épaulement à 3,81 nm
120		pic 1,82 nm – 1 pic à
150		3,81 nm

Après 60 min de mélange pour 2,5 % en masse de montmorillonite, et après 120 min pour 5 % en masse de montmorillonite, les diffractogrammes ne présentent plus de différences notables. La présence persistante d'un pic à une distance interfoliaire de 1,82 nm correspond à la présence d'agrégats, ou de particules dispersées mais non intercalées, tandis que l'apparition d'un pic à 3,81 nm signifie qu'il y a intercalation.

Une éprouvette pour chacune de ces deux fractions massiques est fabriquée et testée par AME. Les résultats concernant la rigidité sont indiqués dans le tableau 8.4.

La rigidité est améliorée par rapport aux éprouvettes de référence réalisées par

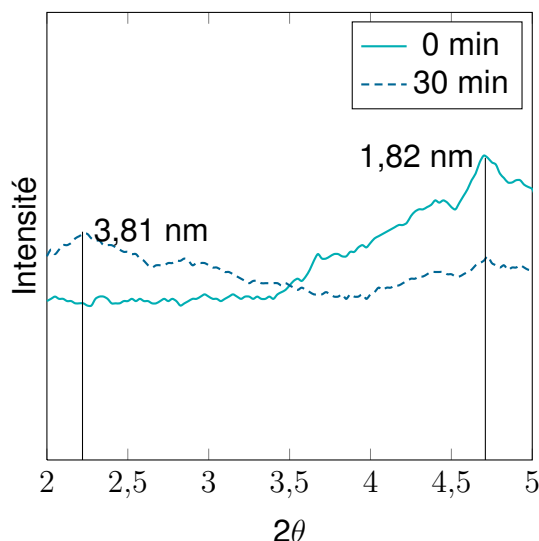


FIGURE 8.3 – Diffractogramme des suspensions de résine Momentum™ 411-350 + 5 % en masse de montmorillonite Cloisite® 30B, préparées par mélange mécanique

Tableau 8.4 – Rigidité des éprouvettes après mélange mécanique optimisé

Fraction massique de MMT (%)	0	2,5	5
Vitesse de mélange (rpm)		1 500	1 500
Temps de mélange (min)		60	120
Rigidité (GPa)	3,2	3,57	3,69

mélange mécanique, cependant, la persistance d'un pic de diffraction à 1,82 nm signifie que des agrégats existent bien, ce qui est confirmé par l'observation de coupes ultra-microtomées (cf. FIG. 8.4). Le mélange mécanique n'étant pas suffisant pour casser entièrement les agrégats, l'utilisation de la sonication s'avère un complément indispensable.

8.2.2 Détermination des paramètres de la sonication

L'utilisation de la sonication entraîne rapidement un échauffement très important de la résine, ce qui favorise notamment l'évaporation non souhaitable du styrène, le diluant réactif copolymérisable présent dans la résine. C'est pourquoi, pour toutes les formulations préparées, un bain refroidissant bain eau + glace a été utilisé pour réfrigérer les suspensions de résine, chargée ou non, lors de l'application de la sonication. Dans un premier temps, nous avons utilisé la sonication sur la résine Momentum™ 411-350 vierge, pour différentes puissances et différents temps de mélange.

Cependant, pour des puissances supérieures à 80 W, nonobstant l'utilisation d'un bain refroidissant, nous avons constaté que la résine s'échauffe trop rapidement et commence à former un gel. De plus, nous nous limitons à un temps de sonification de 60 minutes car nous avons constaté qu'au delà, la quantité de styrène évaporé n'est

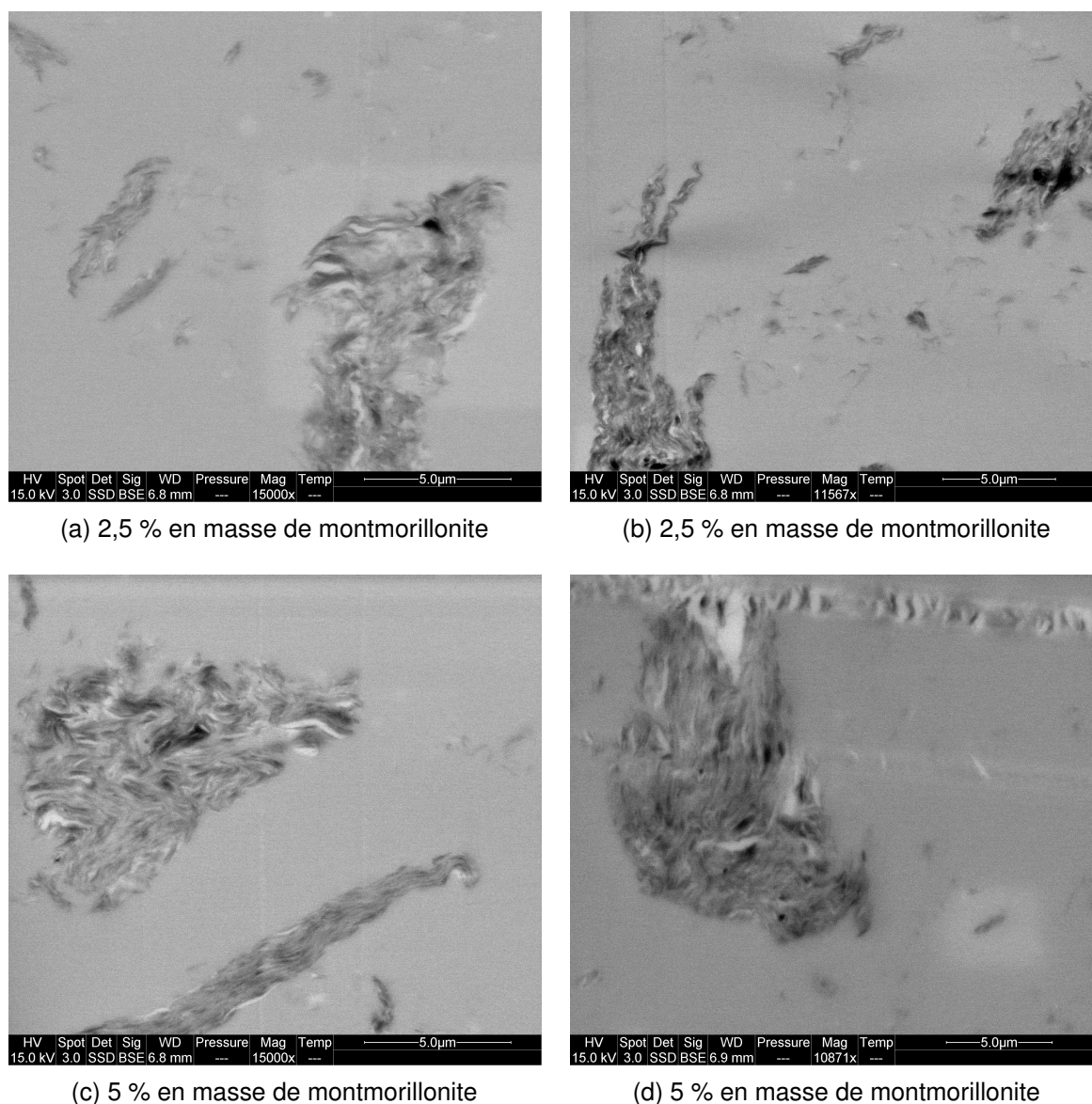


FIGURE 8.4 – Micrographes de composites résine Momentum™ 411-350 / Cloisite® 30B réalisés par mélange mécanique

plus négligeable. Pour commencer, les paramètres de sonification sont fixés aux limites supérieures applicables de 80 W et 60 min. L'analyse des diffractogrammes de ces suspensions permet de constater la présence de 2 pics de diffraction, l'un à 3,85 nm et l'autre à 1,82 nm environ. Dans le but d'optimiser le temps de sonication, des suspensions sont préparées en utilisant une puissance de 80 W, pour un temps de 15 min, 30 min, 45 min et 60 min. Le tableau 8.5 résume les principales observations tirées de l'analyse des diffractogrammes effectués sur les suspensions préparées par sonication à 80 W et la figure 8.5 représente, en fonction du temps de sonication, différents diffractogrammes pour la formulation à 5 % en masse de montmorillonite.

Les temps de sonication retenus sont de 45 min pour un ajout 2,5 % en masse de montmorillonite, et de 60 min pour un ajout de 5 % en masse de montmorillonite. Dans un second temps, afin d'optimiser la puissance de sonication, les suspensions

Tableau 8.5 – Influence du temps de sonication, à 80 W, sur la présence d'agrégats

Temps de sonication (min)	2,5% en masse de MMT	5% en masse de MMT
0	1 pic à 1,82 nm	1 pic à 1,82 nm
15		
30	1 pic 1,82 nm – Apparition d'un épaulement à 3,81 nm	
45	1 pic 1,82 nm – 1 pic à 3,81 nm	1 pic 1,82 nm – Apparition d'un épaulement à 3,81 nm
60		1 pic 1,82 nm – 1 pic à à 3,81 nm

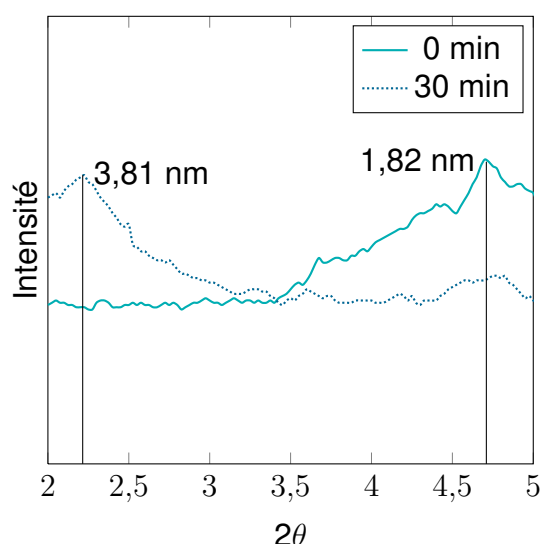


FIGURE 8.5 – Diffractogramme des suspensions de résine Momentum™ 411-350 + 5 % en masse de montmorillonite Cloisite® 30B, préparées par sonication

sont préparées en diminuant graduellement la puissance de 10 % à partir de 80 W. Le tableau 8.6 résume les constatations effectuées à partir des diffractogrammes des suspensions. Afin de déterminer si l'effet de la sonication seule sur la rigidité d'un composite résine Momentum™ 411-350 + montmorillonite est comparable à l'effet du mélange mécanique, des éprouvettes sont préparées en utilisant les paramètres de sonication optimisés, les valeurs de rigidité, mesurées par AME, sur ces éprouvettes sont données dans le tableau 8.7.

Les rigidités obtenues sont du même ordre de grandeur pour les formulations à 2,5 % en masse et 5 % en masse de MMT. L'association du mélange mécanique et de la sonication est l'étape logique suivante. La figure 8.6 montre les diffractogrammes effectués sur les éprouvettes fabriquées par mélange manuel seul, mélange mécanique seul et sonication seule.

Les rigidités obtenues en associant le mélange mécanique et la sonication sont de

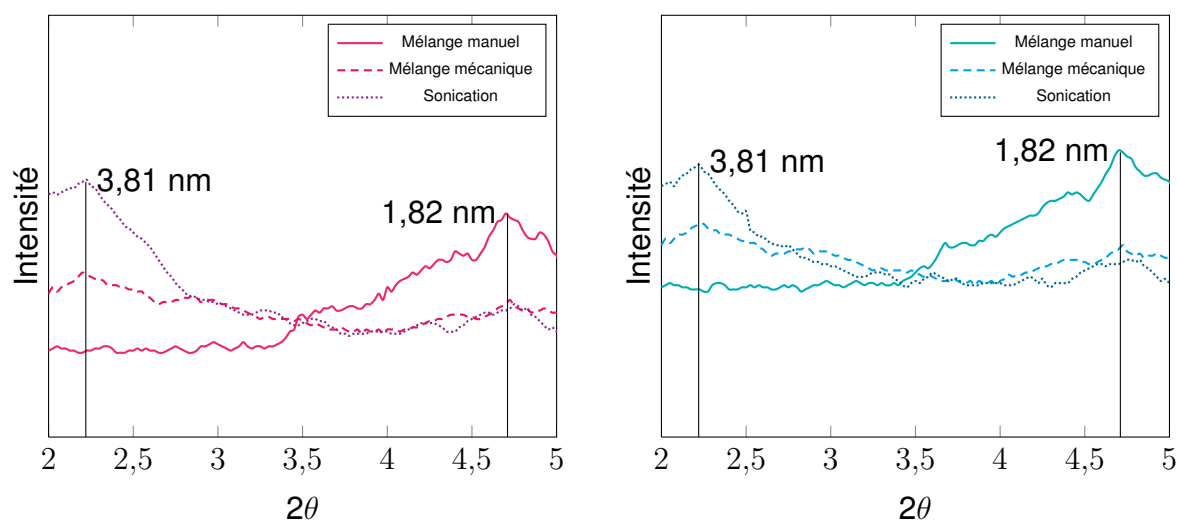
8.2. Sélection du mode de préparation des suspensions

Tableau 8.6 – Influence de la puissance de sonication, sur la présence d'agrégats

Puissance de sonication	2,5% en masse de MMT	5% en masse de MMT
80 W	1 pic à 1,82 nm – 1 pic à 3,81 nm	1 pic à 1,82 nm – 1 pic à 3,81 nm
72 W	1 pic 1,82 nm – 1 pic à 3,81 nm à 3,81 nm	1 pic à 1,82 nm – disparition du pic à 3,81 nm
64 W	pic 1,82 nm – disparition du pic à 3,81 nm	Non testé

Tableau 8.7 – Rigidité des éprouvettes après sonication

Fraction massique de MMT (%)	0	2,5	5
Temps de mélange (min)	Ø	45	60
Puissance de sonication (W)	Ø	72	80
Rigidité (GPa)	3,2	3,52	3,63



(a) 2,5 % en masse montmorillonite Cloisite® 30B (b) 5 % en masse montmorillonite Cloisite® 30B

FIGURE 8.6 – Diffractogramme des composites résine Momentum™ 411-350 + montmorillonite Cloisite® 30B, préparé selon 3 procédés différents : mélange manuel seul, mélange mécanique seul et sonication seule

3,85 GPa pour un ajout de 2,5 % en masse de montmorillonite, et de 3,97 GPa pour un ajout de 5 % en masse de montmorillonite. La figure 8.7 résume les résultats obtenus lors de ces différents essais.

À partir des paramètres de mélange mécanique et de sonication retenus pour les formulations à 2,5 % et 5 % en masse de MMT, des formulations intermédiaires à 1,25 %

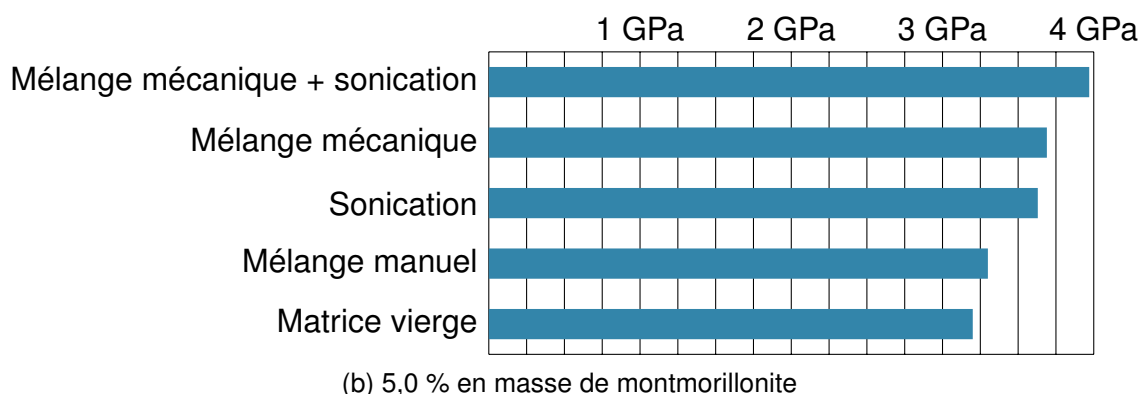
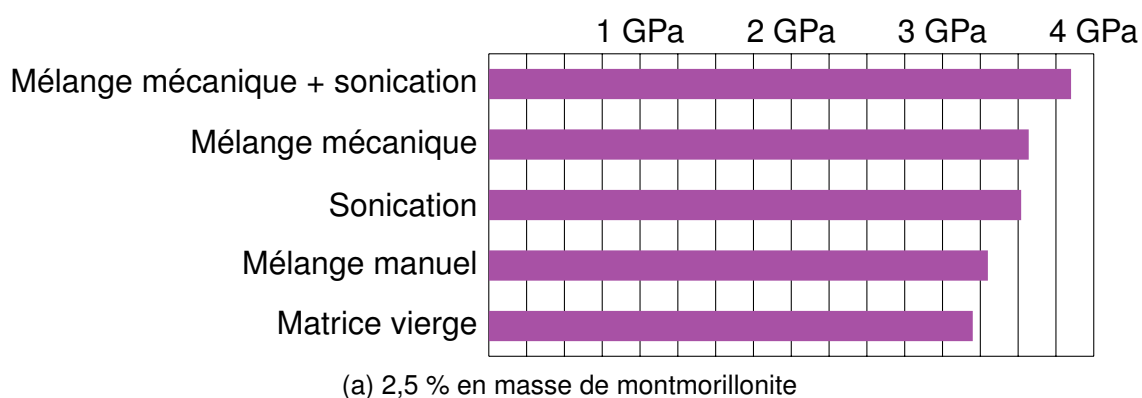


FIGURE 8.7 – Résumé des résultats obtenus – Évolution du module élastique au cours du procédé de mise en œuvre

et 3,75 % en masse de MMT sont préparées, en utilisant différentes valeurs intermédiaires pour les paramètres de mélange, et celles permettant d'obtenir la rigidification la plus importante sont retenues.

8.3 Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif de mettre au point un procédé de préparation de composites à matrice thermodurcissable chargée de montmorillonite Cloisite® 30B permettant d'obtenir une amélioration des propriétés mécaniques en terme de rigidification. Le tableau 8.8 résume les paramètres de préparation de toutes les formulations Momentum™ 411-350 + montmorillonite Cloisite® 30B. À partir des observations au MEB et par DRX, nous avons constaté que le mode de préparation mis au point pour les suspensions de montmorillonite Cloisite® 30B dans une résine thermodurcissable ne permet pas de s'affranchir totalement de la présence d'agrégats de montmorillonite. Cependant, les observations par DRX permettent de constater qu'il y a intercalation du prépolymère entre les feuillets de montmorillonite et renseignent sur les distances interfoliaires dans les particules intercalées et dans les particules non intercalées de montmorillonite, respectivement 3,81 nm et 1,82 nm. La DRX et le MEB ne permettent pas de renseigner sur la présence éventuelle de feuillets exfoliés. Nous savons donc que les composites fabriqués contiennent à la fois des agrégats et/ou des particules

8.3. Conclusion

Tableau 8.8 – Paramètres du mélange mécanique et de la sonication, en fonction du taux massique de montmorillonite

Taux massique de renfort (%)	Mélange mécanique		Sonication	
	vitesse (rpm)	durée (min)	puissance (W)	durée (min)
1,25	1 200	60	72	30
2,5	1 500	60	72	45
3,75	1 500	90	80	45
5	1 500	120	80	60

non intercalées et des particules intercalées. Ils peuvent aussi contenir des feuillets exfoliés de montmorillonite. Néanmoins, nous ne disposons pas d'éléments permettant de quantifier les agrégats et/ou les particules non intercalées, les particules intercalées et les éventuels feuillets exfoliés. Les outils de caractérisation de la morphologie que sont la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage fournissent des indices concernant la morphologie réelle du composite fabriqué, cependant ils sont insuffisants. C'est pourquoi nous allons, par la suite, utiliser un modèle d'homogénéisation adapté pour tenter de rétrocalculer les valeurs des paramètres caractérisant la morphologie des composites renforcés de différentes fractions de montmorillonite Cloisite® 30B en identifiant les rigidités mesurées aux rigidités modélisées.

Chapitre 9

Étude des composites à base de montmorillonite

Sommaire

9.1	Caractérisation microstructurale des composites Momentum™ 411-350 + montmorillonite Cloisite® 30B	154
9.2	Propriétés viscoélastiques des composites à base de montmorillonite	155
9.3	Extension et adaptation du modèle d'homogénéisation de HALPIN-TSAI aux composites à base de montmorillonite . .	158
9.3.1	Hypothèses de base effectuées	158
9.3.2	Développement d'un modèle « HALPIN-TSAI feuillets 3D » . . .	160
9.3.3	Valeurs des paramètres d'entrée du modèle « HALPIN-TSAI feuillets 3D » dans le cas des composites + montmorillonite	165
9.3.4	Analyse de sensibilité du modèle « HALPIN-TSAI feuillets 3D » .	170
9.3.5	Application du modèle « HALPIN-TSAI feuillets 3D »	175
9.4	Conclusion	185

Ce chapitre présente dans un premier temps une caractérisation microstructurale des composites Momentum™ 411-350 + montmorillonite Cloisite® 30B. Après quoi, leurs propriétés visco-élastiques, déterminées par AME sont détaillées et un modèle d'homogénéisation est ensuite développé pour relier le module élastique de ces matériaux à leur morphologie. Une analyse de sensibilité du modèle développé est alors effectuée afin d'estimer la fidélité et la précision du modèle, et renseigner sur les variables les plus influentes. Pour finir, le modèle développé est utilisé afin d'évaluer les performances des composites fabriqués, en terme de rigidification, ainsi que les performances du procédé de fabrication et pour quantifier les paramètres caractérisant la morphologie des composites.

9.1 Caractérisation microstructurale des composites Momentum™ 411-350 + montmorillonite Cloisite® 30B

Une observation au microscope électronique à balayage de faciès de rupture de nos matériaux composites permet de constater la présence d'agrégats de MMT quelle que soit la formulation considérée (cf. FIG 9.1).

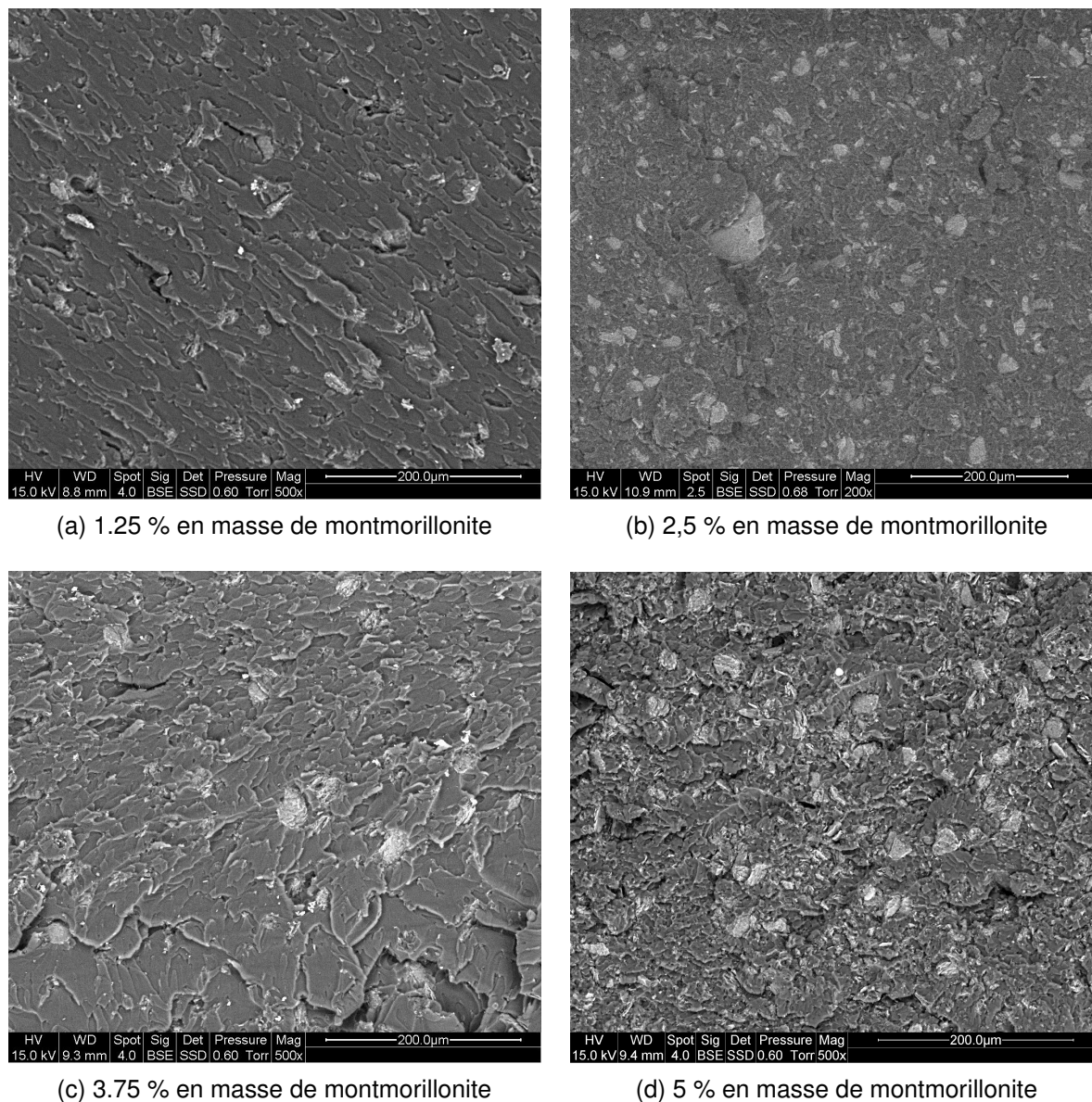


FIGURE 9.1 – Micrographies de composites Momentum™ 411-350 / Cloisite® 30B

La diffraction des rayons X (cf. chap. 8) confirme la présence d'agrégats dans les composites (pic à 1,82 nm) et informe de l'existence de particules primaires de montmorillonite intercalées par des chaînes de polymères (pic à 3,81 nm).

La température de transition vitreuse, T_v , des matériaux composites est donnée dans le tableau 9.1. Elle est déterminée au viscoanalyseur, sous sollicitation en torsion, par

des rampes de température, entre 25 °C et 160 °C, à 3 °C/min, à une fréquence de 1 Hz, pour une déformation de 0,1 %. La température de transition vitreuse évolue très peu lors de l'ajout de renfort de type **MMT**. Lors de l'étude bibliographique, nous avons noté que les observations concernant l'effet des renforts de type nanoparticules d'argile dans les matrices thermodurcissables sont contradictoires en ce qui concerne l'effet sur la réticulation (cf. sect. 5.4). Les deux hypothèses proposées dans la littérature étant que la montmorillonite puisse agir comme promoteur de réticulation, ou, au contraire, diminuer le degré de réticulation de la matrice dans laquelle elle est incorporée. Le présence de la montmorillonite peut être à l'origine d'une augmentation de la température de transition vitreuse en causant une moindre mobilité des chaînes de polymères qui pourraient être adsorbées à la surface des feuillets, mais elle pourrait aussi gêner la réticulation des chaînes entre elles, ce qui diminuerait le taux de réticulation et donc la température de transition vitreuse. Ces deux effets possibles se compensent, il n'est donc pas possible, à partir de ces seules informations sur la température de transition vitreuse, de conclure quant au degré de réticulation de nos composites.

Tableau 9.1 – Température de transition vitreuse des composites Momentum™ 411-350 + montmorillonite Cloisite® 30B

Formulation	T_v (°C)
Mom0.00	118,5
Mom1.25C30B	118,9
Mom2.50C30B	119,2
Mom3.75C30B	119,4
Mom5.00C30B	119,3

9.2 Propriétés viscoélastiques des composites à base de montmorillonite Cloisite® 30B

Les valeurs de la rigidité et de l'amortissement des composites Momentum™ 411-350 + Cloisite® 30B, déterminées par **AME**, sont données dans les tableaux 9.2 et 9.3.

L'évolution du rapport du module élastique de la matrice Momentum™ 411-350 renforcée de montmorillonite Cloisite® 30B sur le module élastique de la matrice vierge, en fonction de la fraction massique de renfort, est représentée FIG. 9.2 tandis que l'évolution du rapport de l'amortissement modal de la matrice Momentum™ 411-350 renforcée de montmorillonite Cloisite® 30B sur l'amortissement modal de la matrice vierge, en fonction de la fraction massique de renfort, est représentée FIG. 9.3.

Tableau 9.2 – Rigidité des différentes formulations Momentum™ 411-350 + Cloisite® 30B

Formulation	Rigidité moyenne et écart-type (GPa)	
Mom0.00	3,22 ± 0,05	
Mom1.25C30B	3,52 ± 0,05	+ 9,32 %
Mom2.50C30B	3,85 ± 0,05	+ 19,56 %
Mom3.75C30B	3,90 ± 0,05	+ 21,12 %
Mom5.00C30B	3,97 ± 0,05	+ 23,29 %

Tableau 9.3 – Amortissement des différentes formulations Momentum™ 411-350 + Cloisite® 30B

Formulation	Amortissement moyen et écart-type (%)	
Mom0.00	0,71 ± 0,03	
Mom1.25C30B	0,76 ± 0,05	+ 7,04 %
Mom2.50C30B	0,81 ± 0,06	+ 14,08 %
Mom3.75C30B	0,86 ± 0,06	+ 21,13 %
Mom5.00C30B	0,91 ± 0,07	+ 28,17 %

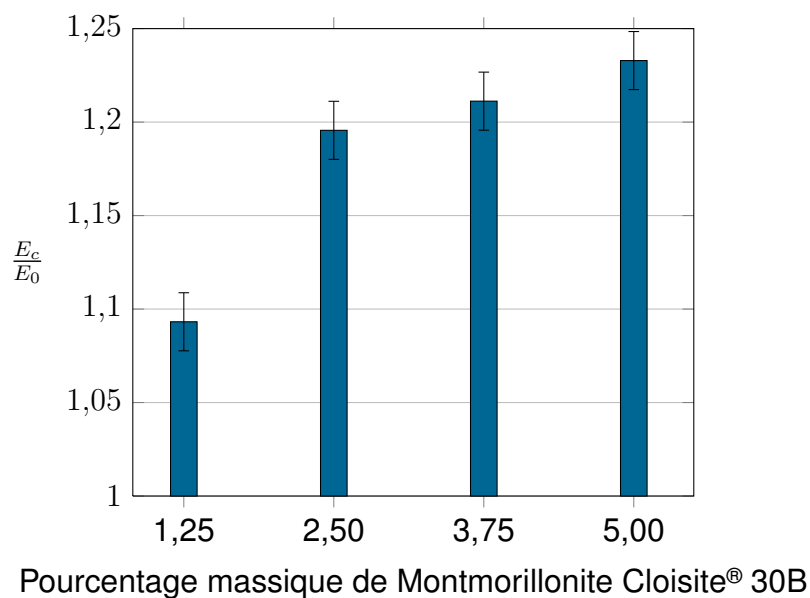


FIGURE 9.2 – Rapport de module de YOUNG du composite sur le module de YOUNG de la résine Momentum™ 411-350 pour différents taux massiques de Cloisite® 30B

L'observation de l'évolution du module élastique et de l'amortissement des composites en fonction du taux de montmorillonite Cloisite® 30B permet de constater que la rigidité et l'amortissement des composites augmentent avec le taux de renfort. À

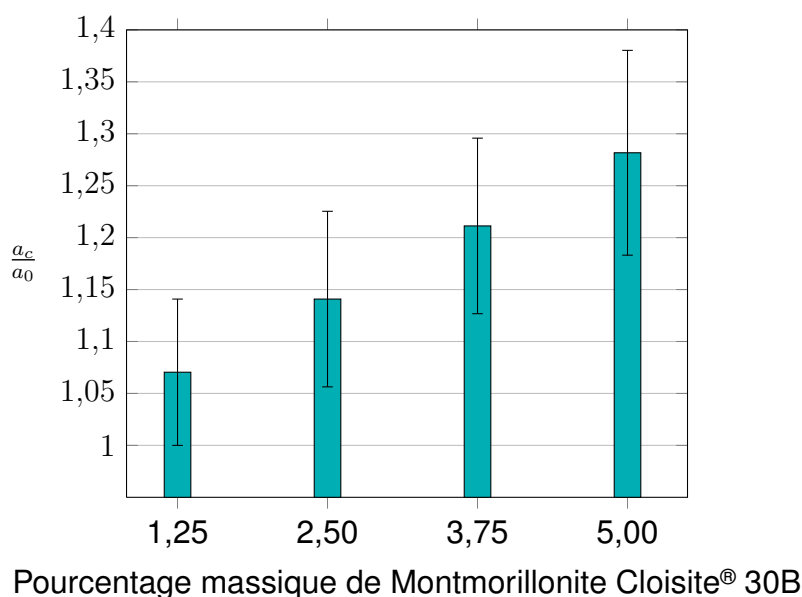


FIGURE 9.3 – Rapport de l'amortissement du composite sur l'amortissement de la résine Momentum™ 411-350 pour différents taux massiques de Cloisite® 30B

titre de comparaison, KORNMAN et coll. [130], pour des composites polyester insaturé renforcés de montmorillonite sodique traitée silane, ont obtenu une augmentation d'environ 21 % du module élastique pour une fraction massique d'environ 5% de renfort et INCEOGLU et YLMAZER [132], pour des composites à base de polyester insaturé et de montmorillonite cloisite® 30B, ont obtenu une augmentation maximale de 17% environ à un taux massique de renfort de 5%. Lors du travail de synthèse bibliographique, nous n'avons pas trouvé d'études renseignant sur l'évolution de l'amortissement de composites à matrice therm durcissable chargée de montmorillonite. Cependant, la montmorillonite étant un matériau rigide, pour de tels composites, l'évolution de l'amortissement attendue est une baisse lorsque le taux de renfort augmente. Or, nous constatons une augmentation non négligeable de celui-ci. Cette augmentation de l'amortissement pourrait être causée par le fait que les particules de renfort ne soient pas liées parfaitement à la matrice, provoquant ainsi une dissipation d'énergie à l'interface, ou bien par le fait que le degré de réticulation de la matrice chargée de montmorillonite soit moins élevé que le degré de réticulation de la matrice seule. Nous avons vu que les seules informations sur la température de transition vitreuse des composites ne permet pas de conclure à ce sujet.

L'AME permet de déterminer de façon précise le module élastique des composites fabriqués, cependant, nous n'avons pas d'informations quantitatives sur leur morphologie, nous disposons uniquement d'informations qualitatives, comme la présence d'agré-gats ou la présence de particules intercalées, présentant une distance interfoliaire de 3,81 nm. Nous pouvons effectuer un certain nombre d'hypothèses sur la morphologie de nos matériaux (taux d'exfoliation, taux d'intercalation . . .), et le développement d'un modèle d'homogénéisation adapté à ceux-ci peut être intéressant au niveau fondamental, afin de confirmer ou d'infirmer ces hypothèses faites en confrontant les rigidités

expérimentales aux rigidités modélisées. De plus, avec un tel modèle, l'estimation des performances de nos composites, en terme de rigidité, peut être effectuée en comparant les rigidités expérimentales aux rigidités maximales que l'on pourrait obtenir dans le cas d'une morphologie la plus favorable possible. La section suivante détaille la mise au point, à partir du modèle de HALPIN-TSAI, de ce modèle d'homogénéisation adapté aux matériaux de notre étude, une analyse critique de sa fiabilité permettant de cerner ses limites ainsi que son domaine d'utilisation.

9.3 Extension et adaptation du modèle d'homogénéisation de HALPIN-TSAI aux composites à base de montmorillonite Cloisite® 30B

9.3.1 Hypothèses de base effectuées

Le modèle d'homogénéisation développé par LUO et DANIEL [103] et par ZARE-SHAHABADI et coll. [159] (cf. la section 5.5.4 p.82) à partir du modèle de HALPIN-TSAI n'est pas applicable en l'état aux composites obtenus dans le cadre de notre étude. En effet, dans ce modèle, on considère que le matériau présente une morphologie partiellement exfoliée et partiellement intercalée, soit trois phases : la matrice, des feuillets de montmorillonite exfoliés et des particules équivalentes constituées de feuillets de MMT intercalés. Or, lors de l'observation des spectres de DRX (cf. chap. 8 p.141), la persistance d'un pic de faible intensité relative, correspondant à une distance interfoliaire de 1,82 nm, renseigne sur la présence de particules primaires non intercalées dans les composites fabriqués. De plus, les observations par microscopie électronique à balayage permettent de constater la présence d'agrégats de montmorillonite dans les composites fabriqués (cf. FIG 9.1). Nous considérons donc que nos composites sont composés de 5 « phases » différentes :

- la matrice ;
- les feuillets exfoliés ;
- les particules intercalées par les chaînes de polymère (cf. FIG. 9.4b), constituées d'un empilement parallèle d'un nombre moyen N de feuillets individuels et présentant un espace interfoliaire moyen d_{001} de 3,81 nm, nommées ci-après les particules intercalées équivalentes ;
- les particules primaires non intercalées et non agrégées (cf. FIG. 9.4a), constituées d'un empilement parallèle d'un nombre moyen N_0 de feuillets individuels et présentant un espace interfoliaire moyen d_0 de 1,82 nm, nommées ci-après les particules primaires équivalentes ;
- les agrégats de montmorillonite, constitués d'agglomérats de particules primaires non intercalées noyées dans la matrice (cf. FIG. 9.5).

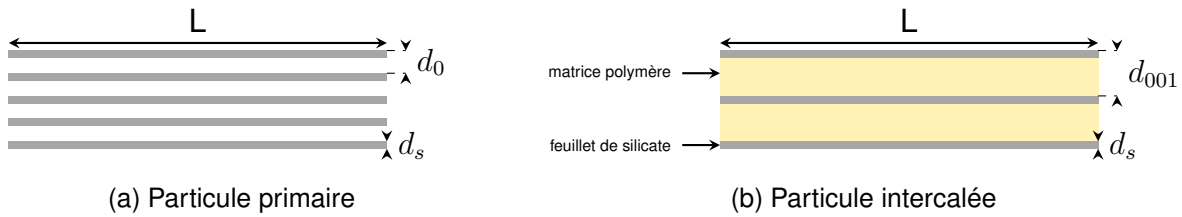


FIGURE 9.4 – Représentation schématique des particules de montmorillonite dans nos composites

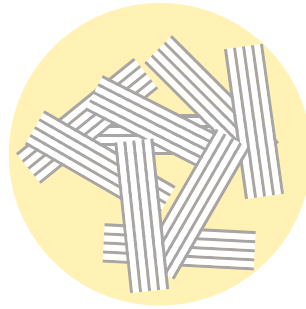


FIGURE 9.5 – Représentation schématique d'un agrégat de montmorillonite, constitué d'un agglomérat de particules primaires non intercalées et non exfoliées

Concernant les renforts, nous faisons l'hypothèse que les feuillets de MMT sont des disques identiques en forme et en taille (cf. FIG. 9.6), caractérisés par leur diamètre L et leur épaisseur d_s .

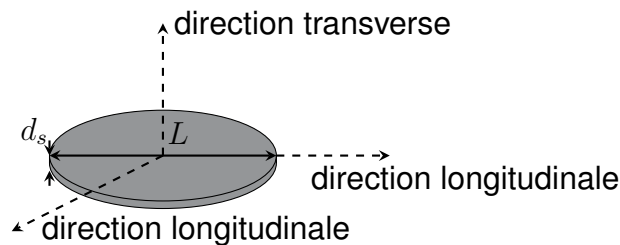


FIGURE 9.6 – Représentation schématique d'un feuillet de silicate – Hypothèse : un feuillet est un disque d'épaisseur d_s et de diamètre L

L'orientation des renforts dans le matériau composite, au même titre que le facteur de forme des renforts et la fraction volumique de renfort, influence grandement le module élastique du matériau composite [87]. Or, il convient de remarquer que le module élastique estimé pour le composite par ZARE-SHAHABADI et coll. [159] correspond en fait au calcul du module élastique $E_{c\parallel}$ dans une direction parallèle aux feuillets de silicates dans le cas où les particules de renfort sont alignées dans le plan, ainsi que représenté sur la figure 9.7. Leur modèle ne prend pas en compte l'anisotropie du matériau, le module élastique dans la direction transverse aux feuillets, $E_{c\perp}$, est moins important que le module élastique $E_{c\parallel}$ dans une direction parallèle aux feuillets de silicates.

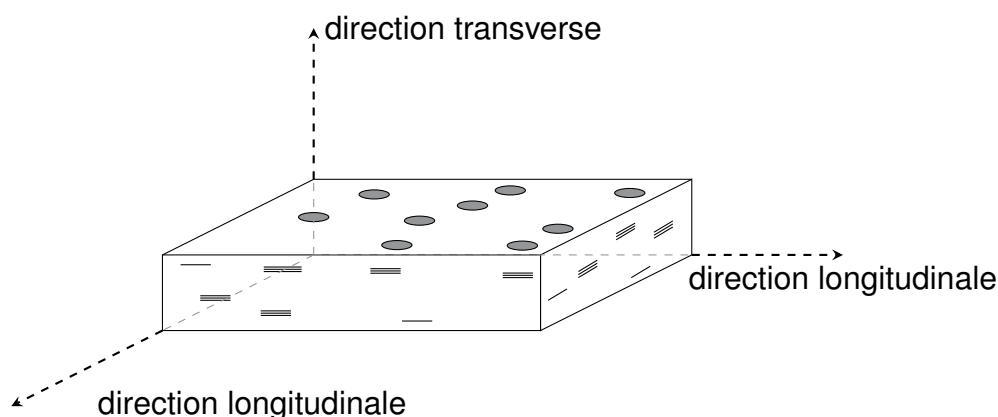


FIGURE 9.7 – Représentation schématique de la morphologie du matériau pour des renforts alignés dans le plan

Dans le cadre de notre étude, on fait l'hypothèse que la distribution des renforts est uniforme dans le matériau et que leur orientation est aléatoire dans trois dimensions orthogonales (cf. FIG. 9.8). Ce choix d'orientation aléatoire est motivé par le type de procédé de mise en œuvre utilisé, ne favorisant aucune orientation préférentielle des renforts, et renforcé par les observations par microscopie électronique à balayage ne permettant pas d'observer d'orientation préférentielle des renforts dans la matrice.

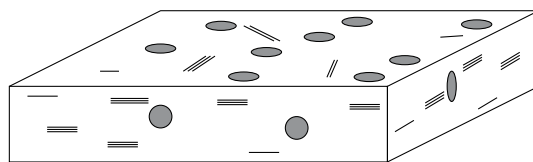


FIGURE 9.8 – Représentation schématique de la morphologie du matériau dans le cas d'une distribution uniforme des renforts dans les trois dimensions

Et enfin, nous faisons les hypothèses suivantes :

- la matrice et les particules de renfort ont un comportement mécanique linéaire, élastique et isotrope ;
- les particules de renfort sont parfaitement liées à la matrice.

Le modèle de HALPIN-TSAI est basé sur ces différentes hypothèses, qui se rapportent à un matériau composite modèle. Nous avons conscience que ces différents postulats ne sont pas nécessairement respectés dans le cas de matériaux composites réels pour lesquels les renforts présentent généralement une distribution de tailles de particules, une distribution non homogène, une cohésion imparfaite avec la matrice etc. Ces simplifications sont nécessaires à la modélisation.

9.3.2 Développement d'un modèle « HALPIN-TSAI feuillets 3D »

VAN ES et ses collaborateurs [191] ont montré que, dans le cas d'un matériau composite chargé de plaquettes orientées aléatoirement dans trois directions orthogonales, une valeur approchée du module effectif d'un matériau composite peut être obtenue

par l'équation suivante :

$$E_c = 0,49E_{c\perp} + 0,51E_{c\parallel} \quad (9.1)$$

où $E_{c\perp}$ est le module élastique dans la direction transverse aux feuillets et $E_{c\parallel}$ est le module élastique dans une direction parallèle aux feuillets de silicates. Cette équation, que l'on retrouve dans de nombreux ouvrages et publications [87, 191–193], est une approximation obtenue en utilisant la théorie des stratifiés.

La figure 9.9 représente la répartition des différents éléments dans nos composites : la fraction volumique de renfort, ϕ_r , se divise en une fraction volumique ϕ_e de feuillets exfoliés, caractérisée par le taux d'exfoliation r_e , et en une fraction de feuillets non exfoliés, ϕ_{ne} . Nous définissons r_i comme le taux d'intercalation des feuillets non exfoliés. La fraction volumique de feuillets non exfoliés ϕ_{ne} se répartit en une fraction volumique ϕ_{pi} , caractérisée par le taux d'intercalation r_i , de particules intercalées non exfoliées et en une fraction volumique ϕ_{pp} de particules primaires non exfoliées et non intercalées. Nous définissons r_a comme le taux d'agglomération des particules primaires non exfoliées et non intercalées. La fraction volumique ϕ_{pp} de particules primaires non exfoliées et non intercalées se répartit en une fraction volumique ϕ_{ppna} de particules primaires non exfoliées, non intercalées et non agglomérées et une fraction volumique ϕ_{ppa} de particules primaires agglomérées.

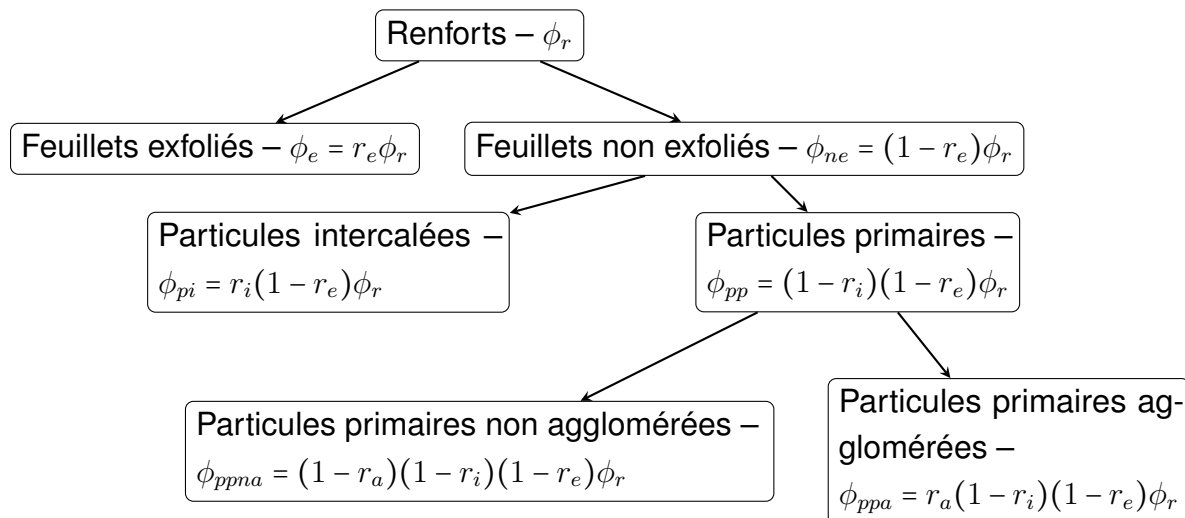


FIGURE 9.9 – Répartition des renforts dans le composite

La figure 9.10 représente le principe de la modélisation effectuée, qui se déroule en 4 étapes :

- utilisation du modèle de HALPIN-TSAI appliqué à la matrice et aux feuillets exfoliés pour déterminer les modules élastiques longitudinal et transverse de la matrice équivalente 1 ;
- utilisation du modèle de HALPIN-TSAI appliqué à la matrice équivalente 1 et aux particules intercalées équivalentes pour déterminer les modules élastiques longitudinal et transverse de la matrice équivalente 2 ;
- utilisation du modèle de HALPIN-TSAI appliqué à la matrice équivalente 2 et

- aux particules primaires équivalentes pour déterminer les modules élastiques longitudinal et transverse de la matrice équivalente 3 ;
- utilisation du modèle de HALPIN-TSAI appliqué à la matrice équivalente 3 et aux agglomérats de montmorillonite pour déterminer les modules élastiques longitudinal et transverse du composite.

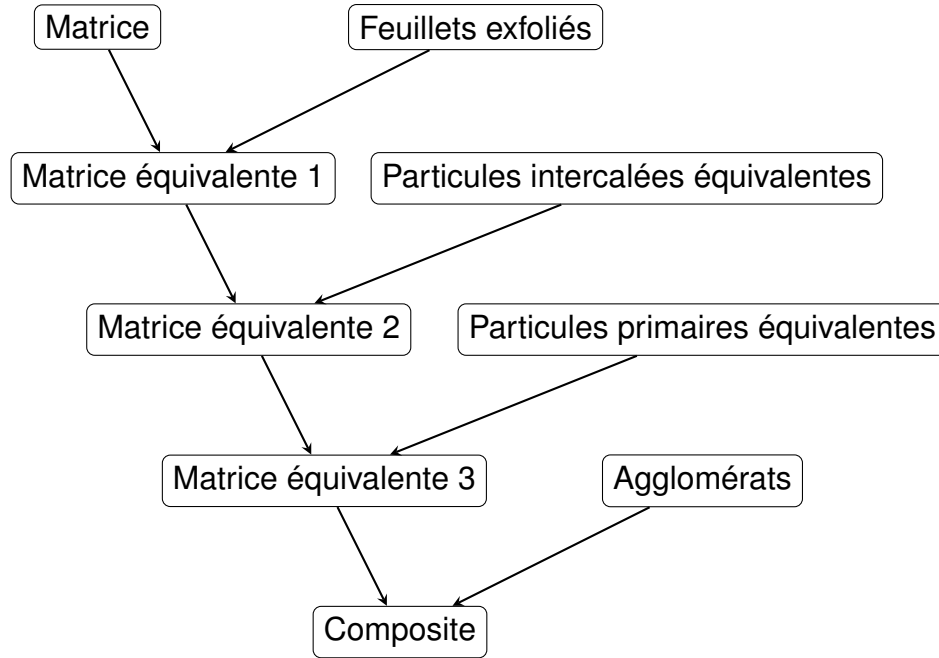


FIGURE 9.10 – Représentation schématique des différentes étapes du procédé de modélisation

9.3.2.1 Calcul du module élastique des particules équivalentes

Le module élastique E_{pi} d'une particule intercalée, caractérisée par un espace interfoliaire de d_{001} et un nombre N de feuillets par particule intercalée, est donné, en utilisant la loi des mélanges, par :

$$E_{pi} = \phi_{rpi} E_r + (1 - \phi_{rpi}) E_m \quad (9.2)$$

où ϕ_{rpi} , la fraction volumique de silicate dans une particule intercalée (cf. FIG. 9.4b), est le rapport du volume de silicate dans une particule intercalée sur le volume total d'une particule intercalée, et est donnée par :

$$\phi_{rpi} = \frac{N d_s}{(N - 1) d_{001} + d_s} \quad (9.3)$$

Le module élastique E_{pp} d'une particule primaire non intercalée et non agglomérée, présentant un espace interfoliaire d_0 et un nombre N_0 de feuillets par particule primaire est donné, en utilisant la loi des mélanges, par :

$$E_{pp} = \phi_{rpp} E_r \quad (9.4)$$

où ϕ_{rpp} , la fraction volumique de silicate dans une particule primaire (cf. FIG. 9.4a), est le rapport du volume de silicate dans une particule primaire sur le volume total d'une particule primaire, et est donnée par :

$$\phi_{rpp} = \frac{N_0 d_s}{(N_0 - 1)d_0 + d_s} \quad (9.5)$$

9.3.2.2 Calcul du module élastique E_{me1} de la 1^{re} matrice équivalente

La première étape permet d'obtenir le module élastique E_{me1} de la 1^{re} matrice équivalente constituée de la matrice et d'une fraction volumique ϕ_e de feuillets exfoliés de diamètre L et d'épaisseur d_s .

$$E_{me1} = 0,49E_{me1\perp} + 0,51E_{me1\parallel} \quad (9.6)$$

où $E_{me1\parallel}$, le module élastique longitudinal de la 1^{re} matrice équivalente est donné par l'équation (9.7) tandis que $E_{me1\perp}$, le module élastique transverse de la 1^{re} matrice équivalente est donné par l'équation (9.10).

$$E_{me1\parallel} = \frac{1 + \eta_{e\parallel}\zeta_{e\parallel}\phi_e}{1 - \eta_{e\parallel}\phi_r} E_m \quad (9.7)$$

où le paramètre $\eta_{e\parallel}$ dans les directions parallèles aux feuillets exfoliés est donné par :

$$\eta_{e\parallel} = \frac{\frac{E_r}{E_m} - 1}{\frac{E_r}{E_m} + \zeta_{e\parallel}} \quad (9.8)$$

et où $\zeta_{e\parallel}$, le paramètre de forme des feuillets exfoliés, dans les directions longitudinales, est donné par [86, 87] :

$$\zeta_{e\parallel} = 2 \frac{L}{d_s} \quad (9.9)$$

$$E_{me1\perp} = \frac{1 + \eta_{e\perp}\zeta_{e\perp}\phi_e}{1 - \eta_{e\perp}\phi_e} E_m \quad (9.10)$$

où le paramètre $\eta_{e\perp}$ dans la direction perpendiculaire aux feuillets exfoliés est donné par :

$$\eta_{e\perp} = \frac{\frac{E_r}{E_m} - 1}{\frac{E_r}{E_m} + \zeta_{e\perp}} \quad (9.11)$$

et où $\zeta_{e\perp}$, le paramètre de forme des feuillets exfoliés, dans leur direction perpendiculaire, est donné par [86, 87, 194] :

$$\zeta_{e\perp} = 2 \quad (9.12)$$

9.3.2.3 Calcul du module élastique E_{me2} de la 2^e matrice équivalente

La deuxième étape permet d'obtenir le module élastique de la 2^e matrice équivalente E_{me2} constituée de la 1^{re} matrice équivalente et d'une fraction volumique ϕ_{pi} de particules intercalées non exfoliées constituées d'un nombre moyen N de feuillets empilés présentant une distance interfoliaire d_{001} de 3,81 nm.

$$E_{me2} = 0,49E_{me2\perp} + 0,51E_{me2\parallel} \quad (9.13)$$

où $E_{me2\parallel}$, le module élastique longitudinal de la 2^e matrice équivalente est donné par l'équation (9.14) tandis que $E_{me2\perp}$, le module élastique transverse de la 2^e matrice équivalente est donné par l'équation (9.18).

$$E_{me2\parallel} = \frac{1 + \eta_{pi\parallel} \zeta_{pi\parallel} \phi_{p1}}{1 - \eta_{pi\parallel} \phi_{p1}} E_{me1} \quad (9.14)$$

où le paramètre $\eta_{pi\parallel}$ dans les directions parallèles aux feuillets empilés, formant la particule intercalée équivalente, est donné par :

$$\eta_{pi\parallel} = \frac{\frac{E_{pi}}{E_{me1}} - 1}{\frac{E_{pi}}{E_{me1}} + \zeta_{pi\parallel}} \quad (9.15)$$

et où $\zeta_{pi\parallel}$, le paramètre de forme d'une particule intercalée équivalente, dans les directions longitudinales aux feuillets empilés, est donné par :

$$\zeta_{pi\parallel} = 2 \frac{L}{(N-1)d_{001} + d_s} \quad (9.16)$$

Avec ϕ_{p1} , fraction volumique effective de particules intercalées équivalentes, donnée par :

$$\phi_{p1} = \frac{\phi_{pi}}{\phi_{rpi}} = \frac{r_i(1-r_e)\phi_r}{\phi_{rpi}} \quad (9.17)$$

$$E_{me2\perp} = \frac{1 + \eta_{pi\perp} \zeta_{pi\perp} \phi_{p1}}{1 - \eta_{pi\perp} \phi_{p1}} E_{me1} \quad (9.18)$$

où le paramètre $\eta_{pi\perp}$ dans la direction perpendiculaire aux feuillets empilés, formant une particule intercalée équivalente, est donné par :

$$\eta_{pi\perp} = \frac{\frac{E_{pi}}{E_{me1}} - 1}{\frac{E_{pi}}{E_{me1}} + \zeta_{pi\perp}} \quad (9.19)$$

et où $\zeta_{pi\perp}$, le paramètre de forme d'une particule intercalée équivalente, dans la direction perpendiculaire aux feuillets empilés, est donné par :

$$\zeta_{pi\perp} = 2 \quad (9.20)$$

9.3.2.4 Calcul du module élastique E_{me3} de la 3^e matrice équivalente

La troisième étape permet d'obtenir le module élastique de la 3^e matrice équivalente E_{me3} constitué 2^e matrice équivalente et d'une fraction volumique ϕ_{ppna} de particules primaires, non intercalées, non exfoliées et non agrégées, constituées d'un nombre moyen N_0 de feuillets empilés présentant une distance interfoliaire d_0 de 1,82 nm.

$$E_{me3} = 0,49E_{me3\perp} + 0,51E_{me3\parallel} \quad (9.21)$$

où $E_{me3\parallel}$, le module élastique longitudinal de la 3^e matrice équivalente est donné par l'équation (9.22) tandis que $E_{me3\perp}$, le module élastique transverse de la 3^e matrice équivalente est donné par l'équation (9.26).

$$E_{me3\parallel} = \frac{1 + \eta_{pp\parallel} \zeta_{pp\parallel} \phi_{p2}}{1 - \eta_{pp\parallel} \phi_{p2}} E_{me2} \quad (9.22)$$

Le paramètre $\eta_{pp\parallel}$ dans les directions parallèles aux feuillets constituant les particules primaires équivalentes est donné par l'équation suivante :

$$\eta_{pp\parallel} = \frac{\frac{E_{pp}}{E_{me2}} - 1}{\frac{E_{pp}}{E_{me2}} + \zeta_{pp\parallel}} \quad (9.23)$$

et où $\zeta_{pp\parallel}$, le paramètre de forme d'une particule primaire équivalente, dans les directions parallèles aux feuillets empilés, est donné par :

$$\zeta_{pp\parallel} = 2 \frac{L}{(N_0 - 1)d_0 + d_s} \quad (9.24)$$

Avec ϕ_{p2} , fraction volumique effective de particules primaires équivalentes, donnée par :

$$\phi_{p2} = \frac{\phi_{ppna}}{\phi_{rpp}} = \frac{(1 - r_a)(1 - r_i)(1 - r_e)\phi_r}{\phi_{rpp}} \quad (9.25)$$

$$E_{me3\perp} = \frac{1 + \eta_{p\perp}\zeta_{p\perp}\phi_{p2}}{1 - \eta_{p\perp}\phi_{p2}} E_{me2} \quad (9.26)$$

Le paramètre $\eta_{pp\perp}$ dans la direction perpendiculaire aux feuillets constituant les particules primaires équivalentes, est donné par :

$$\eta_{pp\perp} = \frac{\frac{E_{pp}}{E_{me2}} - 1}{\frac{E_{pp}}{E_{me2}} + \zeta_{pp\perp}} \quad (9.27)$$

et où $\zeta_{pp\perp}$, le paramètre de forme d'une particule primaire équivalente, dans la direction perpendiculaire aux feuillets empilés, est donné par :

$$\zeta_{pp\perp} = 2 \quad (9.28)$$

9.3.2.5 Calcul du module élastique E_c du composite

La quatrième et dernière étape permet d'obtenir le module élastique E_c du composite constitué de la 3^e matrice équivalente et d'une fraction volumique ϕ_{ppa} d'agrégats de montmorillonite

$$E_c = \frac{1 + \eta_a\zeta_a\phi_{ppa}}{1 - \eta_a\phi_{ppa}} E_{me3} \quad (9.29)$$

Avec :

$$\zeta_{a\parallel} = \zeta_{a\perp} = \zeta_a = 2 \quad (9.30)$$

et

$$\eta_{a\parallel} = \eta_{a\perp} = \eta_a = \frac{\frac{E_a}{E_{me3}} - 1}{\frac{E_a}{E_{me3}} + \zeta_a} \quad (9.31)$$

Le modèle ainsi développé est dénommé modèle « HALPIN-TSAI feuillets 3D » par la suite.

9.3.3 Valeurs des paramètres d'entrée du modèle « HALPIN-TSAI feuillets 3D » dans le cas des composites Momentum™ 411-350 + montmorillonite Cloisite® 30B

Le tableau 9.4 liste les paramètres d'entrée qui interviennent dans le cas de la modélisation de la rigidité d'un composite matrice TD/MMT en utilisant le modèle « HALPIN-TSAI feuillets 3D ».

Tableau 9.4 – Liste des paramètres d'entrée du modèle « HALPIN-TSAI feuillets 3D » dans le cas d'un composite matrice thermodurcissable/montmorillonite

Paramètre	Définition
E_m	Module élastique de la matrice
E_r	Module élastique d'un feuillet exfolié de MMT
E_a	Module élastique d'un agglomérat de MMT dans la matrice
ϕ_r	Fraction volumique de renfort
r_e	Taux d'exfoliation
r_i	Taux d'intercalation
r_a	Taux d'agglomérats
L	Longueur des feuillets
d_s	Épaisseur d'un feuillet de silicate
d_0	Espace interfoliaire dans une particule primaire non intercalée
d_{001}	Espace interfoliaire dans une particule intercalée
N_0	Nombre de feuillets de silicates dans l'empilement constituant une particule primaire équivalente
N	Nombre de feuillets de silicates dans l'empilement constituant une particule intercalée équivalente

D'après la littérature, les paramètres d'entrée du modèle de HALPIN-TSAI modifié pour un composite à 3 phases, tel que détaillé dans la section 5.5.4 p. 82, peuvent grandement varier; les fourchettes utilisées sont données, à titre indicatif, dans le tableau 9.5.

Pour que le module élastique estimé par modélisation reste réaliste, il est nécessaire de commencer par déterminer des valeurs plus précises pour les paramètres d'entrée de notre modèle « HALPIN-TSAI feuillets 3D ». Il faut aussi noter que certains paramètres sont très probablement dépendants les uns des autres.

Nombres N_0 et N de feuillets dans une particule de montmorillonite – Sachant que l'épaisseur d'une particule de montmorillonite, qui est de l'ordre de 8 à 10 nm, reste sensiblement constante (car lorsque l'espace interfoliaire augmente, le

Tableau 9.5 – Fourchettes de valeurs utilisées dans la littérature pour les paramètres d'entrée du modèle de HALPIN-TSAI modifié pour un composite à 3 phases

Paramètre	LUO et DANIEL [103]	YUNG et coll. [158]
$\frac{E_r}{E_m}$	2—128	0—1 000
ζ_e	1—1 280	10—1 000
ζ_p	1—128	X
L	1 nm—1 000 nm	130 nm—180 nm
d_s	1 nm	0,66 nm
N	X	1—100
d_{001}	2 nm—16 nm	3 nm
ϕ_e	0 %—100 %	0 %—100 %
ϕ_r	0 %—7 %	0 %—10 %

nombre de feuillets par particule diminue (cf. la section 4.2.1)), il est possible d'estimer le nombre moyen de feuillets dans une particule équivalente. L'épaisseur d'une particule primaire équivalente, constituée de N_0 feuillets, non intercalés, d'épaisseur d_s et avec une distance interfoliaire d_0 entre ces feuillets, est de l'ordre de 8 à 10 nm. Ce qui donne la relation suivante :

$$(N_0 - 1)d_0 + d_s = 8-10 \text{ nm} \quad (9.32)$$

Il est donc possible d'encadrer la valeur de N_0 par la partie entière de $\frac{8-d_s}{d_0} + 1$ et par la partie entière par excès de $\frac{10-d_s}{d_0} + 1$:

$$\left\lfloor \frac{8-d_s}{d_0} + 1 \right\rfloor \leq N_0 \leq \left\lceil \frac{10-d_s}{d_0} + 1 \right\rceil \quad (9.33)$$

Ainsi, une particule primaire, non intercalée, de montmorillonite Cloisite[®] 30B, dont la distance interfoliaire d_0 vaut 1,82 nm, est constituée d'un empilement moyen N_0 de 5,4 feuillets.

De la même façon, si l'on considère que l'épaisseur d'une particule intercalée équivalente constituée de N feuillets intercalés, d'épaisseur d_s et avec une distance interfoliaire d_{001} entre ces feuillets, est aussi de l'ordre de 8 à 10 nm alors nous pouvons utiliser la relation suivante :

$$(N - 1)d_{001} + d_s = 8-10 \text{ nm} \quad (9.34)$$

Il est donc possible d'encadrer la valeur de N par la partie entière de $\frac{8-d_s}{d_{001}} + 1$ et par la partie entière par excès de $\frac{10-d_s}{d_{001}} + 1$:

$$\left\lfloor \frac{8-d_s}{d_{001}} + 1 \right\rfloor \leq N \leq \left\lceil \frac{10-d_s}{d_{001}} + 1 \right\rceil \quad (9.35)$$

Ainsi, une particule intercalée équivalente de montmorillonite Cloisite® 30B, dont la distance interfoliaire d_{001} vaut 3,81 nm, est constituée d'un empilement moyen N de 3 feuillets.

Distance interfoliaire d_{001} – La distance interfoliaire d_{001} est un autre paramètre dépendant notamment du procédé de fabrication du composite. Elle est déterminée par DRX, cependant, il est possible de déterminer la plage de valeurs qu'elle est susceptible d'atteindre. Dans le cadre de notre étude, le diffractomètre utilisé ne permet pas d'observer la diffusion des rayons X pour un angle θ inférieur à 1° , ce qui correspond à une distance interfoliaire de 4,4 nm. Un composite présentant une structure intercalée avec distance interfoliaire supérieure à 4,4 nm apparaîtra comme exfolié par la seule caractérisation par DRX. Cependant, d'après la littérature, il est considéré que pour des distances interfoliaires d_{001} dans les particules intercalées supérieures à 2,5 fois la distance interfoliaire d_0 de la montmorillonite organomodifiée (soit 4,5 nm), les feuillets des particules intercalés peuvent être considérés comme des feuillets exfoliés. La distance interfoliaire d_{001} utilisée dans le modèle d'homogénéisation peut donc théoriquement être comprise entre 1,82 nm et 4,5 nm.

Épaisseur d_s d'un feuillet – FORNES et PAUL [87] considèrent que l'épaisseur d_s d'un feuillet isolé de MMT (cf. FIG. 9.11a) peut être calculée en additionnant la distance entre le centre des atomes d'oxygène extérieurs des couches tétraédriques d'une montmorillonite sodique et deux fois le rayon atomique d'un atome d'oxygène (cf. FIG. 9.11b). D'après eux, la valeur de 0,94 nm obtenue est en accord avec les

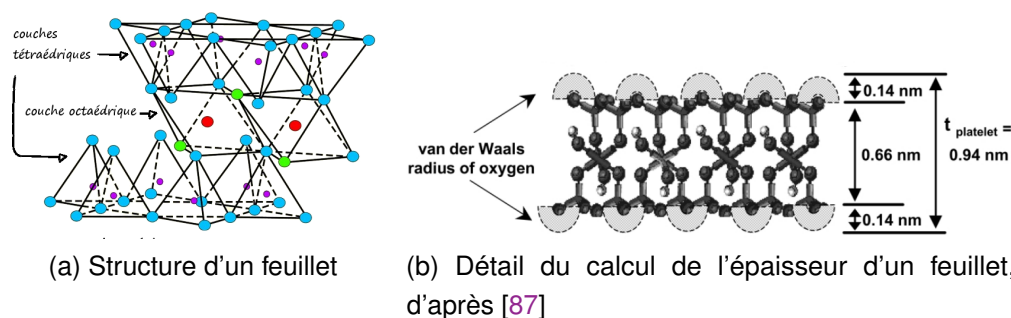


FIGURE 9.11 – Calcul de l'épaisseur d'un feuillet unique de montmorillonite

distances interfoliaires de la pyrophyllite et du talc (respectivement 0,92 nm et 0,94 nm) qui sont des formes neutres de la montmorillonite sodique.

Module élastique d'un feuillet de MMT – Déterminer une valeur précise du module élastique d'un feuillet unique d'une argile de type smectite telle que la montmorillonite apparaît primordial. Bien que la valeur exacte du module élastique d'un feuillet unique est sujet à débat dans la littérature, il y a convergence d'opinions vers une fourchette s'étendant de 178 à 265 GPa [190]. Par exemple, MANEVITCH et RUTLEDGE [195], qui ont étudié les propriétés élastiques d'un feuillet unique de montmorillonite par une simulation de dynamique moléculaire, proposent la

relation suivante pour le module élastique d'un feuillet isolé :

$$E_{\text{feuillet}} = \frac{250-260 \text{ N/m}}{d_s} \quad (9.36)$$

En utilisant la valeur de d_s proposée par FORNES et PAUL [87], la relation (9.36) donne un module élastique de 266 – 277 GPa.

Diamètre L des feuillets – La littérature donne des encadrements plus ou moins larges pour la valeur de L . La détermination d'une valeur moyenne \bar{L} de diamètre des feuillets peut se faire en observant, par microscopie électronique en transmission, un très grand nombre de coupes ultramicrotomées, en relevant, à l'aide d'un logiciel d'analyse d'image, les diamètres des feuillets visibles et en effectuant une moyenne sur cette série statistique. C'est une activité trop chronophage pour pouvoir être effectuée dans le cadre de notre étude. Aussi nous basons-nous sur des valeurs tirées de la littérature.

Le tableau 9.6 résume les valeurs de E_r , L , d_s et d_{001} extraites de plusieurs publications.

Tableau 9.6 – Paramètres caractéristiques de la montmorillonite

Référence	E_r (GPa)	L (nm)	d_s (nm)	d_{001} (nm)
[87]	178	100	0,94	1,8
[142]	170	100 – 1 000	1	
[196]	170	26 – 30	1	
[197]	178	200	1	1 – 3
[198]	400	100 – 200	0,615	4
[199]	178 – 265	20 – 200	0,94	

Taux d'exfoliation r_e – À l'instar de LUO et DANIEL [103], il est possible d'estimer une borne supérieure pour le volume de particules exfoliées ϕ_e , dans le cas de disques de diamètre L et d'épaisseur d_s orientés aléatoirement dans trois directions orthogonales, avec une distribution uniforme, par le rapport du volume d'un disque sur le cube de la plus grande dimension de la particule :

$$\phi_e = r_e \phi_r \leq \frac{\pi d_s}{4L} \quad (9.37)$$

Nous définissons le taux d'exfoliation maximal $r_{e \text{ max 3D}}$ comme étant la limite supérieure du taux d'exfoliation r_e dans le cas d'une distribution uniforme avec orientation aléatoire des renforts dans trois directions orthogonales :

$$r_{e \text{ max 3D}} = \frac{\pi d_s}{4L \phi_r} \quad (9.38)$$

La figure 9.12 représente l'évolution de la limite supérieure $r_{e \text{ max 3D}}$ du taux d'exfoliation pour les différentes fractions massiques de MMT.

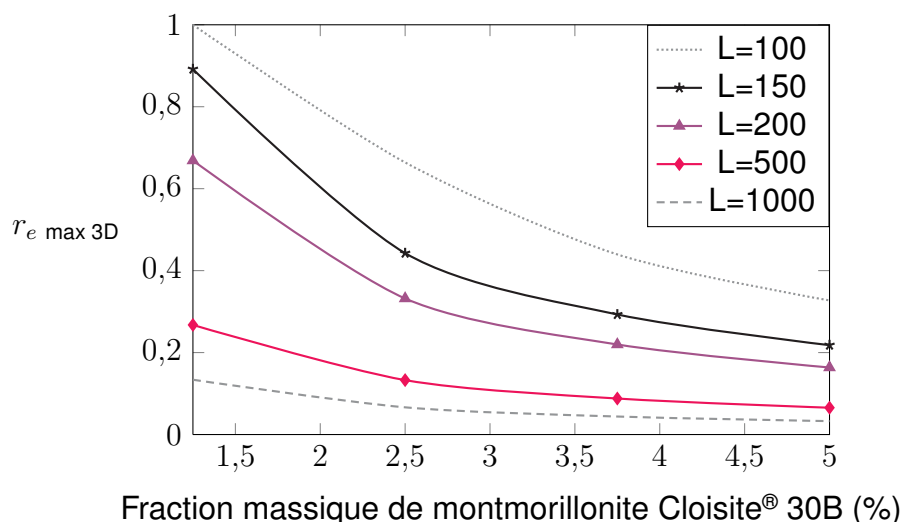


FIGURE 9.12 – Limite supérieure $r_{e \max 3D}$ du taux d'exfoliation pour les différentes fractions massiques de montmorillonite Cloisite® 30B et différents diamètres L de feuillets

Le taux d'exfoliation effectivement atteint, en plus d'être lié au facteur de forme des feuillets de silicate et à la fraction volumique de renfort, dépend des paramètres du procédé de mise en œuvre des composites. Cependant, il convient de considérer la limite supérieure $r_{e \max 3D}$ du taux d'exfoliation comme une indication, car dans le cas où la distribution de renfort n'est pas parfaitement uniforme, ou dans le cas où l'orientation des renforts n'est pas complètement aléatoire, le taux d'exfoliation maximal théorique peut être plus élevé.

Le taux d'intercalation ainsi que le taux d'agglomération peuvent théoriquement varier entre 0 et 1. Enfin, le module élastique E_a d'un agglomérat de montmorillonite peut être estimé à 50 GPa [188–190]. Le module de la matrice thermodurcissable (cf. section 6.1 p. 99) est quant à lui d'environ 3 GPa, sa valeur exacte est déterminée par AME.

Les valeurs de rigidité estimées en utilisant ce modèle modifié ne donneront des résultats corrects que dans la mesure où les valeurs des paramètres du modèle utilisé sont exactes. Or, nous ne disposons pas, pour les différents paramètres du modèle utilisé, de valeurs exactes, et les encadrements de valeurs tirés de la littérature sont relativement étendus. C'est pourquoi il s'avère intéressant d'effectuer une analyse de la sensibilité de notre modèle.

9.3.4 Analyse de sensibilité du modèle « HALPIN-TSAI feuillets 3D »

L'analyse de la sensibilité du modèle est un outil qui a pour objectif, en analysant la façon dont la rigidité modélisée réagit aux variations des paramètres d'entrée du modèle, d'examiner plusieurs points d'importance.

Fidélité du modèle au phénomène observé – Le modèle est-il fidèle au phénomène considéré ? Si, par exemple, l'analyse de la sensibilité du modèle montre que celui-ci est fortement sensible à une variable notoirement connue comme faiblement influente, il peut s'avérer nécessaire de remettre en question la validité du modèle, ou de remettre en cause les connaissances sur l'impact de cette variable.

Variables les plus influentes – La détermination des variables les plus influentes permet de concentrer les efforts sur la réduction de la variabilité de celles-ci, ceci afin d'améliorer la qualité du modèle. Cependant, cela n'est pas toujours possible, la variabilité d'un paramètre peut-être intrinsèque à la nature de celui-ci. Elle peut aussi être due à un manque d'informations, ou à des imprécisions de mesure, pas toujours évitables.

Variables les moins influentes – La détermination des paramètres les moins influents peut permettre d'alléger le modèle en fixant la valeur de ces paramètres à celle de leur espérance.

L'analyse de la sensibilité du modèle se fait en utilisant les valeurs d'entrée indiquées dans le tableau 9.7, valeurs choisies en fonction des informations disponibles dans la littérature, ou à partir de caractérisations morphologiques des matériaux de notre étude, prises en considération dans la section 9.3.3.

Tableau 9.7 – Liste des valeurs d'entrée des paramètres du modèle « HALPIN-TSAI feuillets 3D » dans le cas d'un composite matrice thermodurcissable/montmorillonite

Paramètre	Valeur utilisée
E_m	3,22 GPa
E_r	220 GPa
E_a	50 GPa
ϕ_r	1 %
r_e	0,5
r_i	0,5
r_a	0,25
L	150 nm
d_s	0,94 nm
d_0	1,82 nm
d_{001}	3,81 nm
N_0	5,37
N	3,06

L'approche retenue, pour effectuer l'analyse de sensibilité, consiste à modifier un paramètre à la fois. Dans un premier temps, nous estimons la rigidité E_{c0} du composite en effectuant la modélisation avec les valeurs p_0 de paramètres indiquées dans le tableau 9.7. Ensuite, la valeur d'entrée p_0 d'un paramètre est modifiée de ± 10 % par

rapport à sa valeur initiale, les autres paramètres indépendants étant inchangés. On observe alors de quelle façon la rigidité alors modélisée, notée E_{ci} , est affectée. On définit l'indice de sensibilité $I.S.$ en pourcent par :

$$I.S. = 100 \times \left| \frac{\frac{\Delta E_c}{\bar{E}_c}}{\frac{\Delta p}{\bar{p}}} \right| \quad (9.39)$$

où $\Delta E_c = E_{ci} - E_{c0}$ et $\bar{E}_c = \frac{E_{ci} + E_{c0}}{2}$
 et où $\Delta p = p_i - p_0$ et $\bar{p} = \frac{p_i + p_0}{2}$

Les valeurs des indices de sensibilité pour une variation de +10 % ($I.S._{+10\%}$) et pour une variation de -10 % ($I.S._{-10\%}$) des valeurs des paramètres d'entrée sont données dans le tableau 9.8. La représentation graphique de l'analyse de sensibilité du modèle est visible figure 9.13 où est indiquée la moyenne $I.S.$ (cf. EQ.(9.40)) des indices de sensibilité pour une variation de +10 % et une variation de -10 % :

$$I.S. = \frac{I.S._{+10\%} + I.S._{-10\%}}{2} \quad (9.40)$$

Tableau 9.8 – Valeur des indices de sensibilité du modèle « HALPIN-TSAI feuillets 3D » pour un composite matrice thermodurcissable/montmorillonite

Paramètre	$I.S._{+10\%}$ (%)	$I.S._{-10\%}$ (%)
E_m	86,98	86,39
ϕ_r	19,90	18,28
E_r	13,58	12,28
r_e	6,25	5,75
r_i	4,66	4,24
L	3,52	3,71
d_s	3,31	3,31
d_{001}	1,60	1,66
d_0	0,68	0,61
r_a	0,16	0,14
E_a	0,033	0,035

Cette analyse permet de constater que le module élastique de la matrice est le paramètre le plus influent, ce qui est un résultat attendu étant donné que la matrice est le principal constituant du composite (99 % en volume, ou environ 97,5 % en masse au point de fonctionnement où a été faite l'analyse de sensibilité). C'est aussi un résultat qui se retrouve dans la littérature : plus la matrice est souple, plus la rigidification apportée par la montmorillonite est élevée. La fraction volumique de renfort et le module élastique d'un feuillet exfolié de silicate ont un impact entre 4 et 6 fois plus faible que celui du module élastique de la matrice alors qu'ils ne concernent que 1 % du volume du composite.

9.3. Extension et adaptation du modèle d'homogénéisation de HALPIN-TSAI aux composites à base de montmorillonite

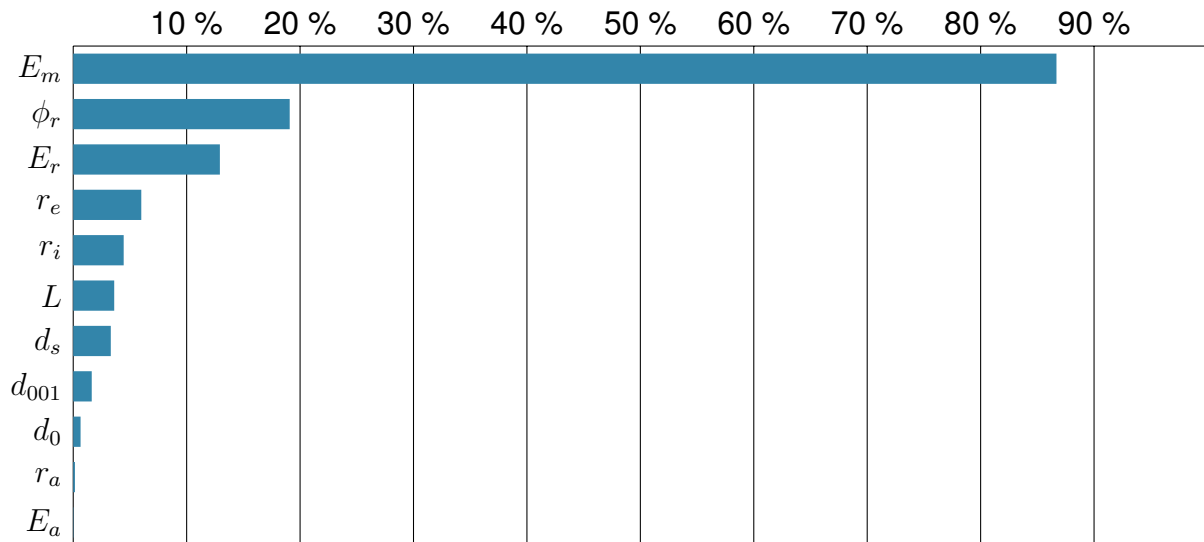


FIGURE 9.13 – Analyse de sensibilité du modèle « HALPIN-TSAI feuillets 3D »

Cette analyse de sensibilité permet aussi de constater que les paramètres concernant la morphologie des renforts ainsi que l'étendue de l'exfoliation et de l'intercalation n'ont pas un impact primordial sur le module élastique du composite. Pour mieux appréhender l'influence des paramètres, en fonction de leur fraction volumique dans le composite, nous avons calculé des indices de sensibilité pondérés, notés $I.S._{pond}$ que nous définissons comme le rapport de l'indice de sensibilité moyen d'un paramètre sur la fraction volumique ϕ_v de matériau concerné par ce paramètre (cf. TAB. 9.9) :

$$I.S._{pond} = \frac{I.S.}{\phi_v} \quad (9.41)$$

Tableau 9.9 – Indices de sensibilité pondérés par la fraction volumique de matériau concerné

Paramètre	$I.S.$ (%)	ϕ_v concernée (%)	I.S. pondéré
ϕ_r	19,09	$\phi_r = 1$	19,09
r_i	4,45	$\phi_{pi} = 0,25$	17,79
E_r	12,93	$\phi_r = 1$	12,93
r_e	6,00	$\phi_e = 0,5$	12,00
d_{001}	1,63	$\phi_{pi} = 0,25$	6,53
L	3,61	$\phi_r = 1$	3,61
d_s	3,31	$\phi_r = 1$	3,31
d_0	0,65	$\phi_{pp} = 0,25$	2,59
r_a	0,15	$\phi_{ppa} = 0,0625$	2,42
E_m	86,69	$\phi_m = 99$	0,88
E_a	0,03	$\phi_{ppa} = 0,0625$	0,54

Ces indices pondérés sont représentés sur la figure 9.14.

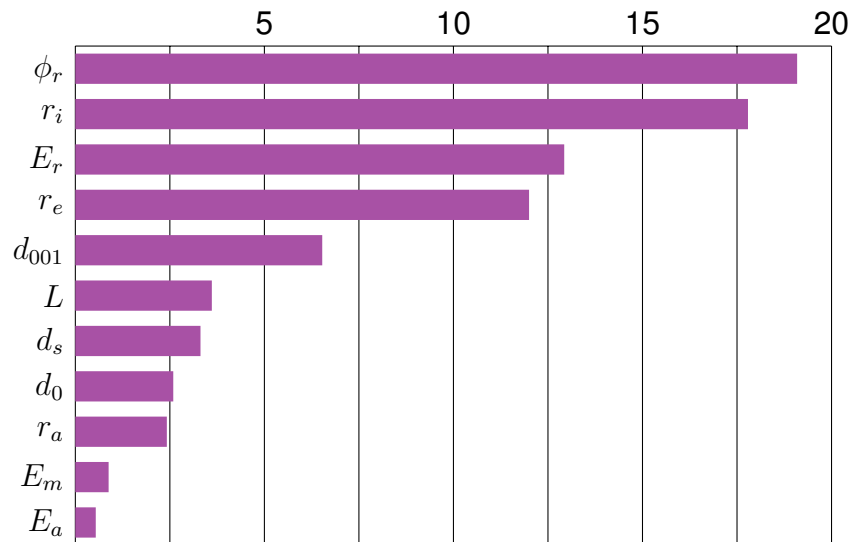


FIGURE 9.14 – Indices de sensibilité pondérés par la fraction volumique de matériau concerné, pour le modèle « HALPIN-TSAI feuillets 3D »

Le taux d'agglomérats (r_a) ainsi que le module élastique d'un agglomérat de montmorillonite (E_a) apparaissent comme des paramètres très peu influents. Aussi la détermination d'une valeur précise pour le module élastique d'un agglomérat de montmorillonite n'émerge pas comme un point important, et l'ordre de grandeur de 50 GPa utilisé dans la littérature [188–190] est, par la suite, considéré comme une valeur acceptable. La détermination d'une valeur fiable pour le module élastique E_r d'un feuillet exfolié de montmorillonite apparaît par contre comme une question d'importance. Cependant, du fait du manque de convergence d'opinions sur le sujet dans la littérature, une valeur de 220 GPa, correspondant environ à la médiane de la plage de valeurs sur laquelle il y a accord, a été retenue dans le cadre de cette étude. L'influence du taux de renfort ϕ_r est un résultat attendu, étant donné que pour des taux de renfort relativement peu élevés, la rigidité du composite augmente avec le taux de renfort. Pour un type de renfort et une matrice donnés, parmi les paramètres sur lesquels il est possible d'agir lors du procédé de mise en œuvre des composites, les plus influents sont le taux d'intercalation r_i , le taux d'exfoliation r_e et l'espace interfoliaire d_{001} dans les particules de MMT intercalées par les chaînes de polymère. Les dimensions caractéristiques d'un feuillet exfolié, L et d_s ont une influence relativement peu élevée lorsque l'on se place à des valeurs de L cohérentes avec ce qui a pu être observé dans la littérature. Pour une formulation donnée, la plupart des paramètres d'entrée sont figés. En effet, le choix d'une matrice et d'un type de montmorillonite organomodifiée fixe les modules élastiques des différents constituants du composite ainsi que les dimensions caractéristiques des renforts, tandis que la distance interfoliaire d_0 dans les particules primaires dépend de l'ion organomodifiant utilisé. En s'intéressant exclusivement aux paramètres qu'il est possible de modifier lors de la mise en œuvre (les taux d'exfoliation, d'intercalation et d'agglomérats, et la distance interfoliaire dans les particules intercalées), leur importance relative apparaît plus clairement (cf. FIG. 9.15).

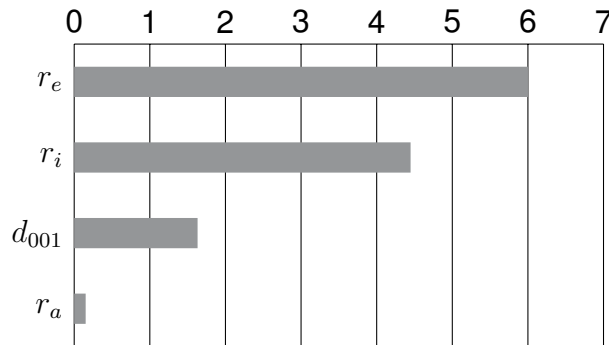


FIGURE 9.15 – Influence des paramètres caractérisant la morphologie des composites

En conclusion, pour un type de renfort et une matrice donnés, dans l'objectif d'augmenter le module élastique du composite final, il apparaît crucial d'avoir les taux d'intercalation et d'exfoliation, ainsi qu'un espace interfoliaire, les plus élevés possibles. Le taux d'agglomérats n'apparaît pas comme un élément critique.

9.3.5 Application du modèle « HALPIN-TSAI feuillets 3D »

Par la suite, dans cette section, sauf mention explicite, les valeurs de certains paramètres d'entrée sont fixées tandis que les taux d'exfoliation, d'intercalation, et d'agglomérats, ainsi que la fraction volumique de renfort peuvent varier dans les plages indiquées dans le tableau 9.10.

Tableau 9.10 – Liste des valeurs des paramètres d'entrée du modèle « HALPIN-TSAI feuillets 3D » dans le cas de nos composites Momentum™ 411-350 + montmorillonite Cloisite® 30B

Paramètre	Valeur utilisée
E_m	3,22 GPa
E_r	220 GPa
E_a	50 GPa
L	150 nm
d_s	0,94 nm
d_0	1,82 nm
d_{001}	3,81 nm
N_0	5,37
N	3,06
r_e	0–100 %
r_i	0–100 %
r_a	0–100 %
ϕ_r	0–2,25 %

Dans un premier temps, le modèle développé peut être utilisé pour déterminer quantitativement l'influence du taux d'exfoliation, du taux d'intercalation et du taux d'agglomérats.

9.3.5.1 Influence du taux d'exfoliation

Pour quantifier l'influence du taux d'exfoliation, le modèle développé est utilisé pour déterminer une estimation du module élastique de la 1^{re} matrice équivalente pour différents taux d'exfoliation (cf. FIG. 9.16).

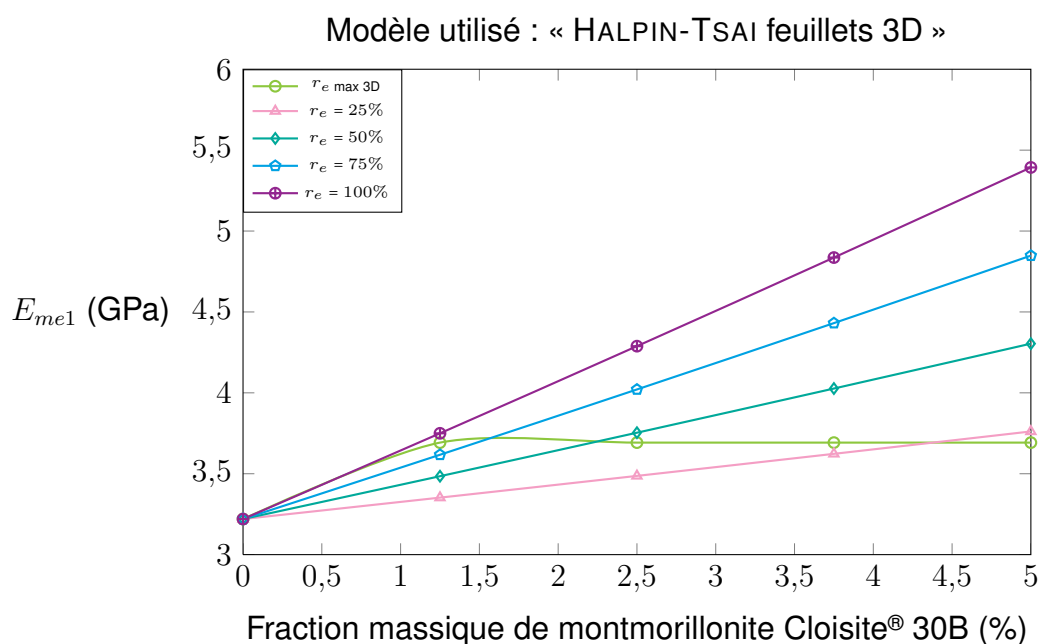


FIGURE 9.16 – Module de YOUNG de la 1^{re} matrice équivalente des composites Momentum™ 411-350 / montmorillonite Cloisite® 30B pour différentes fractions massiques de renfort et différents taux d'exfoliation

Plus le taux d'exfoliation augmente, plus la rigidification apportée par les feuillets exfoliés est élevée, ce qui est un résultat récurrent dans la littérature. Si, dans le cas d'un composite présentant une distribution uniforme de renforts orientés aléatoirement dans trois directions orthogonales, on considère que l'étendue de l'exfoliation n'est pas limitée, alors la rigidification apportée par les feuillets exfoliés peut s'élever jusqu'à 67,5 % (courbe $\text{---}\oplus\text{---}$ FIG. 9.16) pour un taux massique de renfort de 5 %. Cependant, si l'on considère que pour un tel composite, le taux d'exfoliation est au maximum $r_{e \text{ max } 3D}$ (cf. FIG. 9.12, courbe $\text{---}\star\text{---}$), alors la rigidification apportée par les feuillets exfoliés atteint au maximum 14,7 % pour un taux massique de renfort de 5 % (courbe $\text{---}\circ\text{---}$ FIG. 9.16).

9.3.5.2 Influence du taux d'intercalation

Pour quantifier l'influence du taux d'intercalation, le modèle développé est utilisé pour déterminer une estimation du module élastique de la 2^e matrice équivalente pour un

taux d'exfoliation nul (i. e. $E_{me1} = E_m = 3,22$ GPa) et pour différents taux d'intercalation (cf. FIG. 9.17).

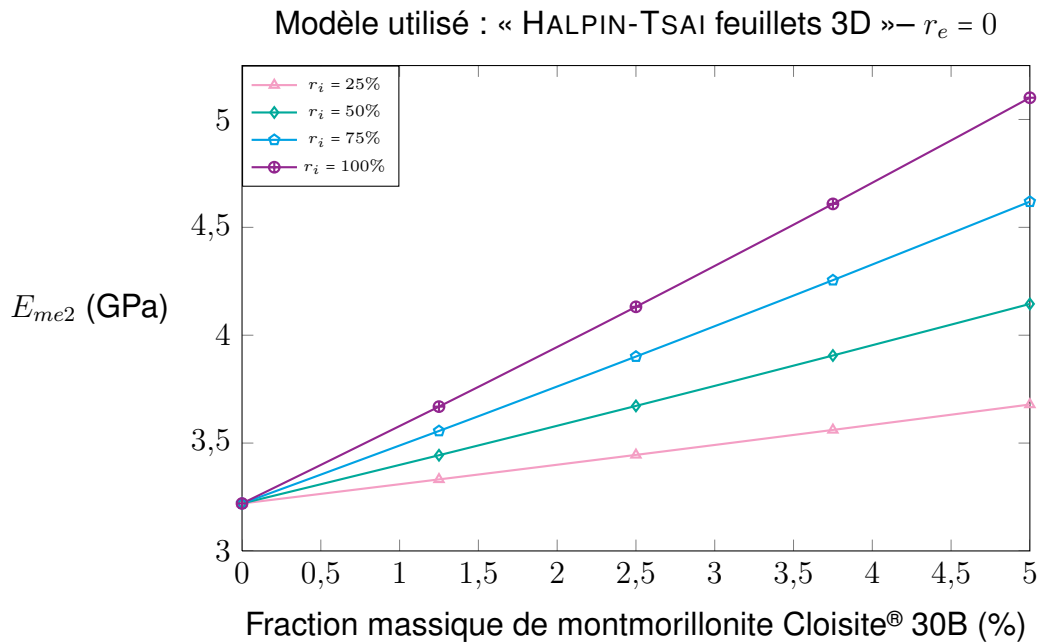


FIGURE 9.17 – Module de YOUNG de la 2^e matrice équivalente des composites Momentum™ 411-350 / montmorillonite Cloisite® 30B pour un taux d'exfoliation nul et différents taux d'intercalation

Plus le taux d'intercalation est élevé, plus la rigidification apportée par les particules intercalées est importante, atteignant un maximum de 58,4 % de rigidification (courbe —●— FIG. 9.17) pour un taux massique de renfort de 5 %.

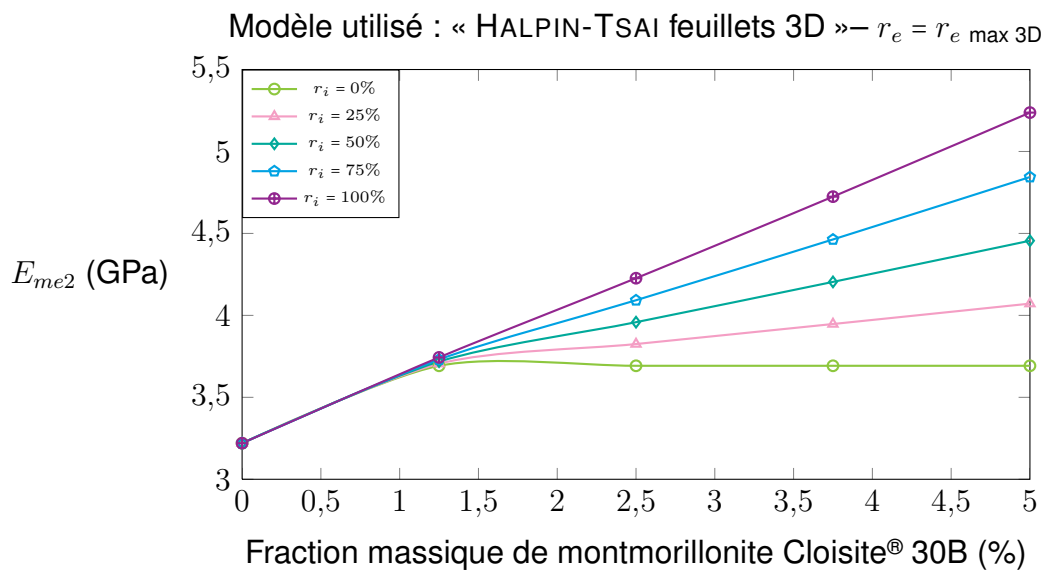


FIGURE 9.18 – Module de YOUNG de la 2^e matrice équivalente des composites Momentum + montmorillonite pour un taux d'exfoliation égal à $r_{e \text{ max } 3D}$ et différents taux d'intercalation

La figure 9.18 affiche une estimation du module élastique de la 2^e matrice équivalente

pour un taux d'exfoliation $r_e = r_{e \max 3D}$ et pour différents taux d'intercalation. Elle permet de quantifier l'influence du taux d'intercalation, lorsque le taux d'exfoliation est limité par $r_{e \max 3D}$. Dans ce cas, le maximum de rigidification apportée par les particules intercalées est de 41,8 % environ (comparaison des courbes $\text{---}\circ\text{---}$ et $\text{---}\diamond\text{---}$ FIG. 9.18) pour un taux massique de renfort de 5 %. Et la rigidification maximale apportée par les feuillets exfoliés, et les particules intercalées, lorsque le taux d'exfoliation atteint la valeur maximale théorique de $r_{e \max 3D}$, est au maximum de 62,6 %.

9.3.5.3 Influence du taux d'agglomérats

Pour quantifier l'influence du taux d'agglomérats, le modèle développé est utilisé pour déterminer une estimation du module élastique du composite pour un taux d'exfoliation et un taux d'intercalation nuls (i. e. $E_{me2} = E_{me1} = E_m = 3,22$ GPa) et pour différents taux d'agglomérats (cf. FIG. 9.19). Les taux d'exfoliation et d'intercalation étant nuls, les particules de renforts se présentent sous forme d'agglomérats ou sous forme de particules primaires non exfoliées, non intercalées et non agglomérées (cf. FIG. 9.9).

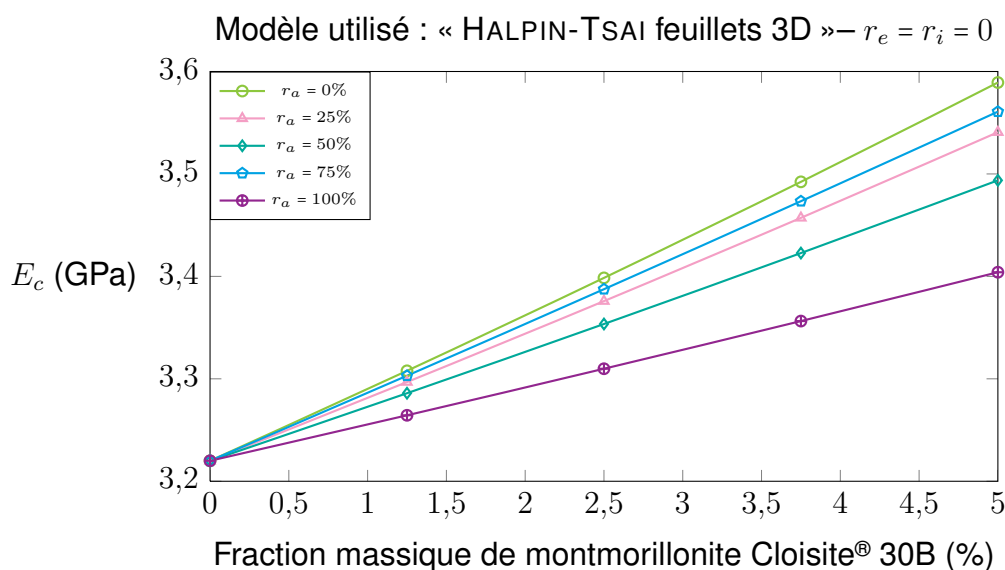


FIGURE 9.19 – Module de YOUNG des composites Momentum™ 411-350 / montmorillonite Cloisite® 30B pour un taux d'exfoliation et un taux d'intercalation nuls et différents taux d'agglomérats

Plus le taux d'agglomérats est faible, plus la rigidification apportée par les particules primaires non intercalées est importante, atteignant un maximum d'environ 11,5 % de rigidification pour un taux massique de renfort de 5 % et un taux d'agglomérats nul (courbe $\text{---}\circ\text{---}$ FIG. 9.19), tandis que la rigidification n'est plus que de 5,7 % environ lorsque le taux d'agglomérats est de 100 % (courbe $\text{---}\oplus\text{---}$ FIG. 9.19), toujours pour les formulations Mom5.00C30B.

Dans le cas où l'étendue de l'exfoliation est limitée par $r_{e \max 3D}$, et où le taux d'intercalation est nul (cf. FIG. 9.20), la rigidification apportée par la rupture des agglomérats

(r_a passant de 100 % $\text{---}\text{---}\text{---}$ à 0 % $\text{---}\text{---}\text{---}$) n'est que de 4,2 % environ au maximum (pour les formulations à 5 % en masse de MMT).

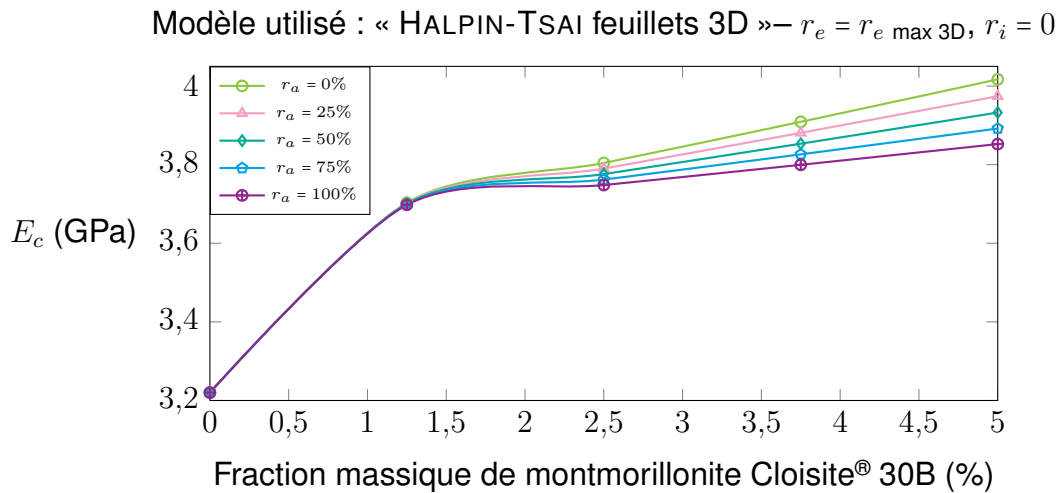


FIGURE 9.20 – Module de YOUNG des composites Momentum™ 411-350 / montmorillonite Cloisite® 30B pour un taux d'exfoliation égal à $r_{e \text{ max } 3D}$ et différents taux d'agglomérats

Il apparaît donc que le taux d'agglomérats a peu d'impact sur la rigidité des composites, résultat en accord avec ce qui a été obtenu lors de l'analyse de sensibilité du modèle (cf. FIG. 9.15).

En conclusion, on peut dire que lorsque le taux d'exfoliation n'est pas limité, c'est le taux d'exfoliation qui impacte le plus la rigidification du composite, suivie par le taux d'intercalation, et le taux d'agglomérats (qui impacte négativement la rigidification). Par contre, en considérant que le taux d'exfoliation est limité par $r_e = r_{e \text{ max } 3D}$, alors ce sont les particules intercalées qui apportent le maximum de rigidification. L'impact du taux d'agglomérats est alors relativement faible.

9.3.5.4 Évaluation de la « performance » des composites Momentum™ 411-350 + montmorillonite Cloisite® 30B

Le modèle développé peut être utilisé pour déterminer la performance des matériaux composites fabriqués en comparant le module de YOUNG obtenu expérimentalement par AME avec le module de YOUNG maximal théorique pour une distribution uniforme des renforts dans les trois dimensions (obtenu en effectuant la modélisation avec $r_e = r_{e \text{ max } 3D}$, $r_i = 1$ et $r_a = 0$) et avec le module de YOUNG minimal théorique pour une distribution uniforme des renforts dans les trois dimensions (obtenu en effectuant la modélisation avec $r_e = 0$, $r_i = 0$ et $r_a = 1$).

La figure 9.21 représente ces trois modules élastiques en fonction du taux de renfort tandis que le rapport du module élastique expérimental ($\text{---}\text{---}\text{---}$) de nos composites sur le module théorique maximal ($\text{---}\text{---}\text{---}$), dans le cas d'une distribution uniforme de renforts orientés aléatoirement dans trois directions orthogonales, est donné dans le

tableau 9.11. Cela permet de quantifier la performance de nos matériaux composites. Pour des taux de renfort faibles (jusqu'à 2,5 % en masse), les matériaux composites présentent un module élastique inférieur de moins de 10 % au module élastique théorique maximal, ce qui est un résultat très satisfaisant. Cependant, plus le taux de renfort est élevé, plus le module élastique du composite fabriqué s'éloigne du module élastique maximal théorique. Il est donc probable que l'efficacité de l'intercalation, de l'exfoliation et de la rupture des agglomérats, qui sont les paramètres modifiables participant à la rigidification, est d'autant moins élevée que le taux de renfort augmente.

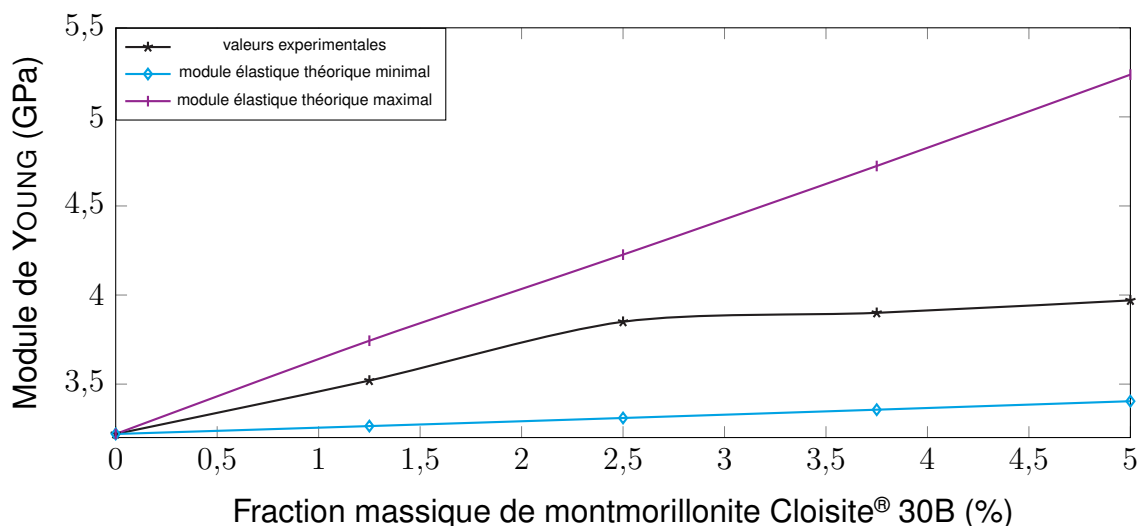


FIGURE 9.21 – Module élastique théorique maximal et minimal pour différentes pour différentes fractions massiques de montmorillonite Cloisite® 30B

Tableau 9.11 – Rapport du module élastique expérimental sur le modules élastique théorique maximal

Formulation	$\frac{E_c}{E_{\text{modélisé}}^{\text{max}}} \text{ (%)}$
Mom1.25C30B	93,9
Mom2.50C30B	91,0
Mom3.75C30B	82,6
Mom5.00C30B	75,8

Afin de vérifier cette hypothèse, il convient d'évaluer l'efficacité du procédé de mise en œuvre des composites, hors distribution homogène des renforts. Cela implique de ne pas tenir compte de la rigidification apportée aux composites par le simple ajout d'agglomérats de MMT, sans autres efforts de mise en œuvre qu'une distribution homogène des renforts (cette rigidification est représentée par la courbe \blacklozenge FIG. 9.21). Pour cela, nous comparons les rapports du module élastique théorique maximal et du module élastique théorique minimal (ce qui correspond, FIG. 9.21 aux courbes \blackcross

et \rightarrow) avec les rapports du module élastique expérimental et du module élastique théorique minimal (ce qui correspond, FIG. 9.21 aux courbes \rightarrow et \rightarrow).

Nous définissons la rigidification effective R_e par :

$$R_e = \frac{E_c - E_{\text{modélisé}}^{\min}}{E_{\text{modélisé}}^{\min}} \quad (9.42)$$

Et nous définissons la rigidification théorique maximale R_{\max} par :

$$R_{\max} = \frac{E_{\text{modélisé}}^{\max} - E_{\text{modélisé}}^{\min}}{E_{\text{modélisé}}^{\min}} \quad (9.43)$$

De plus, nous considérons que le rapport de la rigidification effective obtenue sur la rigidification théorique maximale renseigne sur l'efficacité Ξ du procédé :

$$\Xi = \frac{R_e}{R_{\max}} = \frac{E_c - E_{\text{modélisé}}^{\min}}{E_{\text{modélisé}}^{\max} - E_{\text{modélisé}}^{\min}} \quad (9.44)$$

La rigidification effective et la rigidification théorique maximale, apportées par l'exfoliation, l'intercalation, et la rupture des agglomérats, ainsi que l'efficacité Ξ du procédé, sont donnés dans le tableau 9.12 et représentés FIG. 9.22.

Tableau 9.12 – Rigidification effective maximale théorique et rigidification effective obtenue – Efficacité de l'intercalation, de l'exfoliation et de la rupture des agglomérats

Formulation	R_{\max}	R_e	$\Xi = \frac{R_e}{R_{\max}}$
Mom1.25C30B	+ 14,68 %	+ 7,83 %	53,34 %
Mom2.50C30B	+ 27,70 %	+ 16,32 %	58,91 %
Mom3.75C30B	+ 40,76 %	+ 16,20 %	39,74 %
Mom5.00C30B	+ 53,85 %	+ 16,63 %	30,87 %

Les formulations à 2,5 % en masse de MMT apparaissent comme les plus performantes, en terme d'efficacité du procédé, car la rigidité effective apportée par le procédé, hors distribution homogène des renforts, s'élève à 59 % environ de la rigidification maximale que peut apporter le procédé, hors distribution homogène des renforts. Pour les formulations à 1,25 % en masse de MMT, elle est d'environ 53 %, et elle baisse jusqu'à environ 40 % et 31 % respectivement pour les formulations Mom3.75C30B et Mom5.00C30B. Ces considérations permettent de confirmer que la raison principale expliquant la quasi stagnation du module élastique au delà de 2,5 % en masse de renfort est un manque d'efficacité du procédé de mise en œuvre, ne permettant pas d'atteindre le module élastique maximal théorique.

Le rétrocalcul, à l'aide du modèle « HALPIN-TSAI feuillets 3D », des taux d'exfoliation, d'intercalation et d'agglomérats permettant d'obtenir les modules élastiques expérimentaux peut permettre de mieux cerner les lacunes du procédé de mise en œuvre.

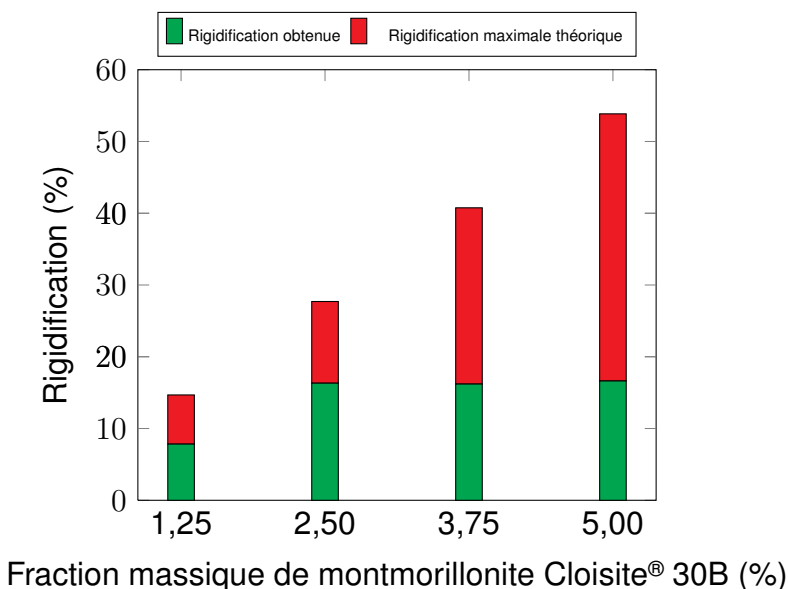


FIGURE 9.22 – Efficacité de l'intercalation, de l'exfoliation et de la rupture des agglomérats — Rigidification effective obtenue et rigidification effective maximale théorique pour les composites Momentum™ 411-350 / montmorillonite Cloisite® 30B

9.3.5.5 Rétrocalcul des taux d'exfoliation, d'intercalation et d'agglomérats

Le figure 9.23 représente, pour les différentes formulations, et pour différents taux d'agglomérats, les valeurs des taux d'exfoliation et d'intercalation pour lesquelles le module élastique estimé est identique au module élastique expérimental.

Cela permet de comparer facilement les différentes formulations, et ainsi de constater par exemple que les formulations à 1,25 % en masse de montmorillonite présentent des couples (taux d'exfoliation, taux d'intercalation) possibles inférieurs à ceux des formulations à 2,5%. Cela montre que le procédé de préparation des formulations à 1,25 % est moins efficace que celui des formulations à 2,5 %, ce qui n'est pas particulièrement surprenant, sachant que le procédé a particulièrement été optimisé pour les formulations à 2,5 % et 5 % en masse (cf. chap. 8 p. 141). À l'exception des formulations à 1,25 % en masse, plus le taux de renfort augmente, plus les valeurs maximales des couples (taux d'exfoliation, taux d'intercalation) possibles baissent. Et donc moins l'efficacité du procédé de mise en œuvre est élevée. Ces constatations vont dans le même sens que celles effectuées précédemment (cf. FIG. 9.22 et TAB. 9.12).

La figure 9.24 permet, pour chaque formulation, de visualiser plus facilement l'influence du taux d'agglomérats ainsi que la limite théorique (cf. EQ.(9.38)) $r_{e \max 3D}$ du taux d'exfoliation pour une distribution homogène avec orientation aléatoire dans trois directions orthogonales. Plus le taux d'agglomérats est faible, moins le taux d'exfoliation et d'intercalation doivent être élevés pour que le module élastique modélisé pour le composite soit égal au module élastique expérimental. Par exemple, pour les formulations Mom2.50C30B, le taux d'intercalation maximum est de 61 % environ, pour un taux d'agglomérats nul, et de 66 % environ, pour un taux d'agglomérats de 100 %. L'impact du taux d'agglomérats se fait d'autant plus sentir que le taux de renfort est

élevé. Ainsi, pour les formulations Mom5.00C30B, le taux d'intercalation maximum est de 24 % environ, pour un taux d'agglomérats nul, et de 33 % environ, pour un taux d'agglomérats de 100 %.

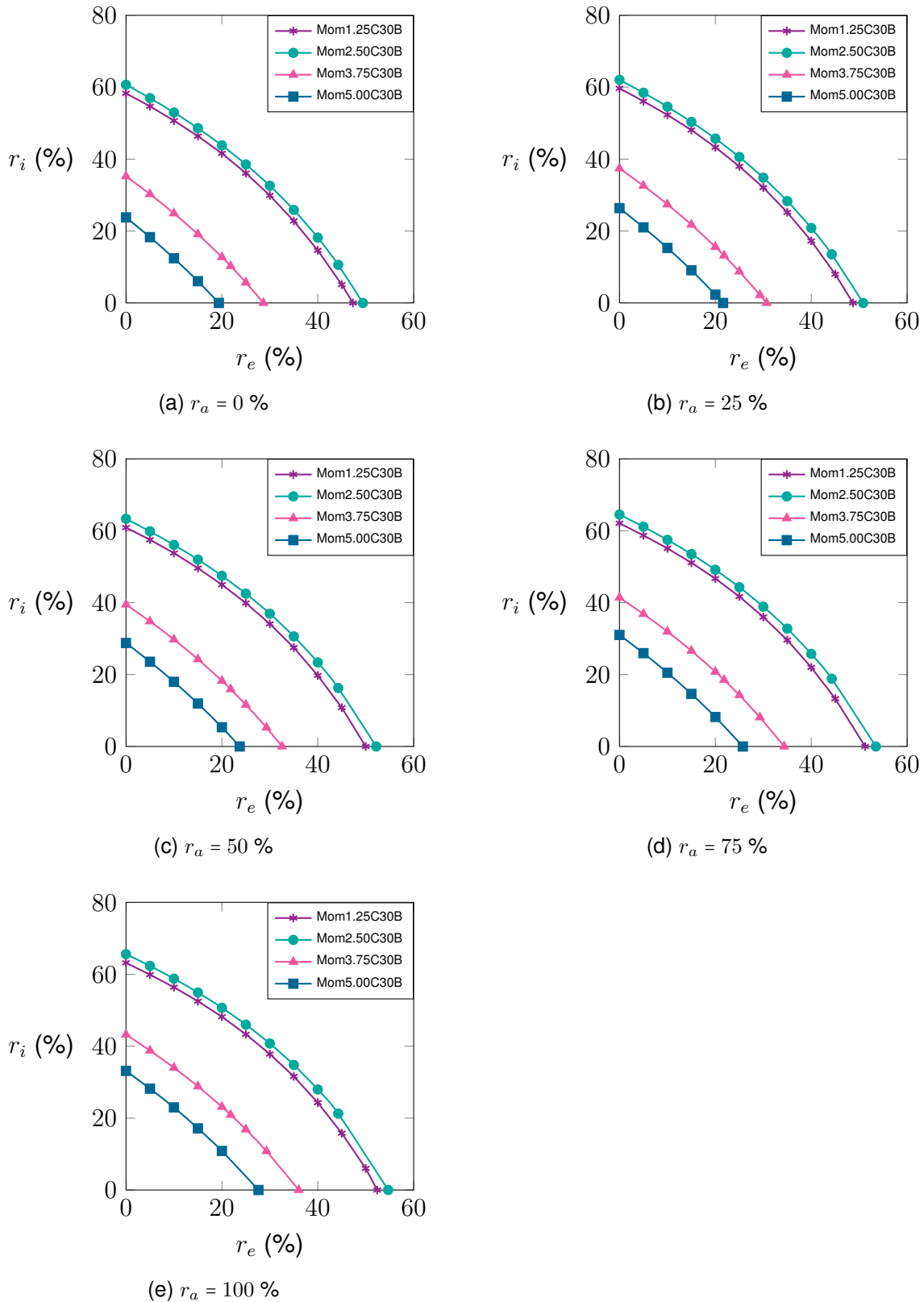


FIGURE 9.23 – Rétrocalcul du taux d'intercalation en fonction du taux d'exfoliation

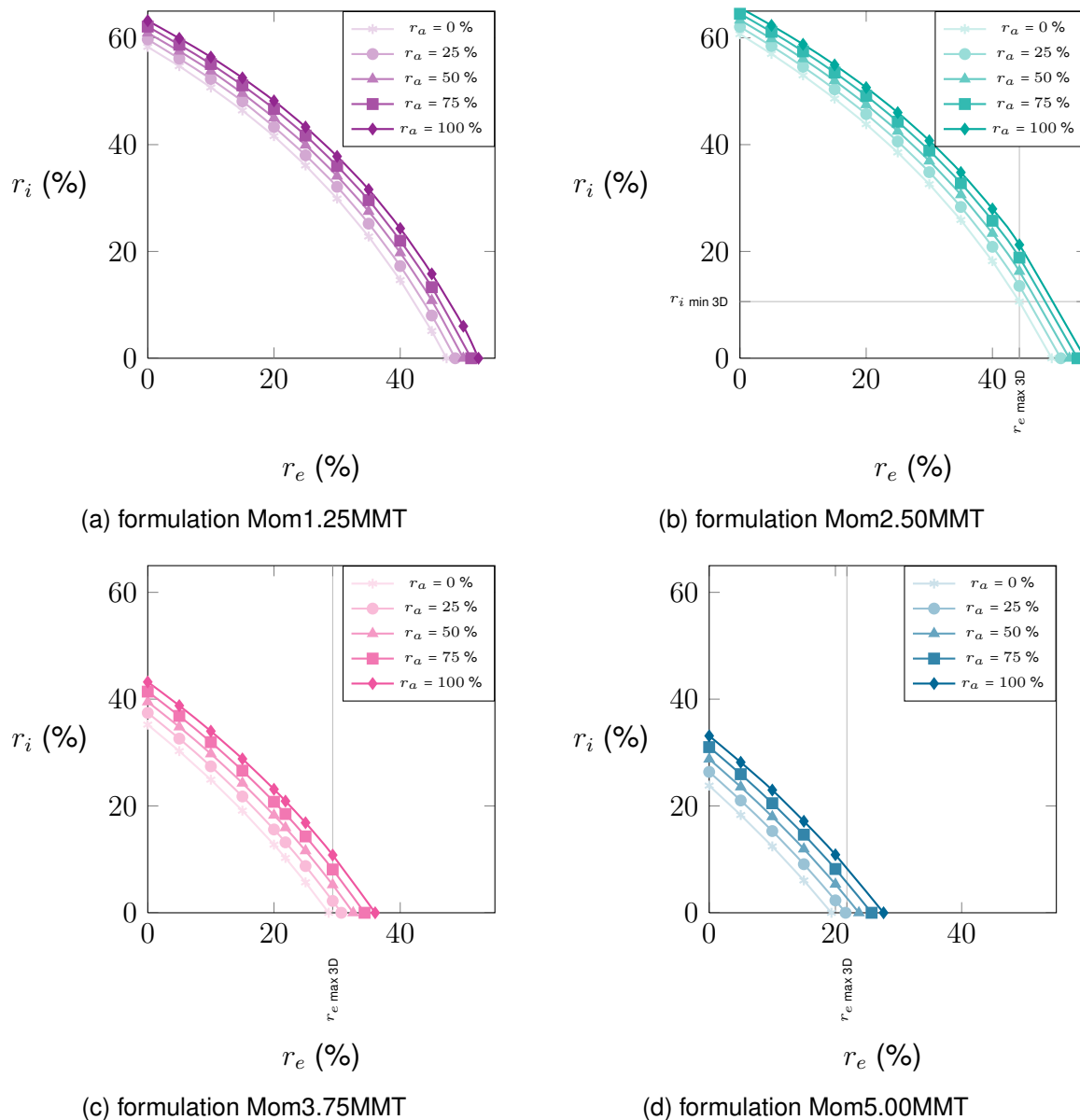


FIGURE 9.24 – Influence du taux d'agglomérats sur le rétrocalcul du taux d'intercalation en fonction du taux d'exfoliation, pour les différentes formulations Momentum™ 411-350 + montmorillonite Cloisite® 30B

Pour la formulation Mom1.25MMT, le taux maximal théorique d'exfoliation $r_{e \text{ max } 3D}$ est d'environ 89 %. Or, le degré maximal d'exfoliation permettant d'obtenir un module élastique modélisé identique au module élastique expérimental n'est que de 52 % environ. De plus, le taux d'intercalation, pour cette formulation, peut varier entre 0 et 63 % environ. Il est donc possible d'affirmer que, quels que soient les taux d'intercalation et d'agglomérats effectifs de ce composite, le taux maximal d'exfoliation n'a pas été atteint lors de la mise en œuvre. Pour les autres formulations, les valeurs possibles pour le taux d'exfoliation peuvent atteindre et dépasser le taux maximal théorique d'exfoliation $r_{e \text{ max } 3D}$ lorsque les valeurs associées du taux d'intercalation sont faibles. Cela signifie qu'il se peut que, pour ces formulations, le taux maximal d'exfoliation ait été atteint lors de la mise en œuvre.

En définissant le taux d'intercalation minimal, $r_{i \text{ min } 3D}$, comme le taux d'intercalation associé au taux d'exfoliation théorique maximal $r_{e \text{ max } 3D}$ afin d'obtenir un module élastique modélisé identique au module élastique expérimental, il est possible de donner, pour les différentes formulations, une limite inférieure au taux d'intercalation. Seule la formulation Mom2.50MMT, pour laquelle le taux maximal théorique d'exfoliation $r_{e \text{ max } 3D}$ est d'environ 44,3 % (cf. EQ.(9.38)), impose une borne inférieure $r_{i \text{ min } 3D}$ non nulle (environ 10,6 %), ce qui signifie que pour obtenir un module élastique modélisé identique au module élastique expérimental de la formulation Mom2.50MMT, les composites correspondants présentent un taux d'intercalation d'au moins 10,6 %. Or, d'après les caractérisations microstructurales (cf. sect.9.1) effectués sur les différentes formulations de composites à matrice TM 411-350 + montmorillonite Cloisite® 30B, la présence d'un pic correspondant à une distance interfoliaire de 3,81 nm impose que le taux d'intercalation ne soit pas nul. De plus, nous avons pu observer la présence d'agrégats. Les valeurs possibles pour les taux d'exfoliation et d'intercalation représentés FIG.9.24 sont donc à considérer en tenant compte des informations sur la microstructure apportées par la DRX et la microscopie.

Si on considère que le taux d'exfoliation est de l'ordre de 10 %, ce qui est une hypothèse raisonnable d'après la littérature, alors les plages possibles pour le taux d'intercalation sont données dans le tableau 9.13.

Tableau 9.13 – Composites MomentumTM 411-350 + montmorillonite Cloisite® 30B – Plages possibles du taux d'intercalation, pour un taux d'exfoliation de 10 %

Formulation	r_i
Der1.25C30B	51 % – 56 %
Der2.50C30B	53 % – 60 %.
Der3.75C30B	25 % – 35 %.
Der5.00C30B	12 % – 23 %.

9.4 Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif de déterminer, par AME, les propriétés visco-élastiques des composites MomentumTM 411-350 + montmorillonite Cloisite® 30B et de développer un modèle d'homogénéisation adapté permettant de relier le module élastique des composites fabriqués à leur morphologie, et d'évaluer les performances des matériaux et du procédé. Nous avons constaté que la rigidité et l'amortissement des composites MomentumTM 411-350 + montmorillonite Cloisite® 30B augmentent avec le taux de renfort. La rigidification maximale obtenue est d'environ 23 % tandis que l'amortissement augmente au maximum de 28 %. Le modèle d'homogénéisation développé prend en compte différents paramètres caractérisant la morphologie réelle

des composites et l'analyse de sensibilité du modèle a permis de mettre en relief les paramètres les plus influents. Après quoi, l'utilisation du modèle a permis d'estimer les performances à la fois du matériau et du procédé. La rigidification obtenue est, pour les faibles taux de renfort, inférieure d'environ 10 % à la rigidification maximale théorique, modélisée pour un composite présentant des renforts orientés aléatoirement dans les trois dimensions. Cependant, pour les taux de renfort les plus élevés, la rigidification obtenue est inférieure d'environ 25 % à la rigidification maximale théorique. L'évaluation de la performance du procédé a permis de déterminer que l'efficacité du procédé de mise en œuvre utilisé, en terme de rupture des agglomérats, d'intercalation et d'exfoliation des feuillets de montmorillonite, est, exception faite de la formulation à 2,5 % en masse de MMT, d'autant moins efficace que le taux de renfort est élevé. Pour finir, le rétrocalcul, à l'aide du modèle « HALPIN-TSAI feuillets 3D » développé, des taux d'exfoliation, d'intercalation et d'agglomérats fournit des informations quantitatives sur la morphologie réelle des composites.

L'exfoliation des feuillets de MMT est ardue; parvenir à en augmenter l'étendue en modifiant le procédé de mise en œuvre est loin d'être chose aisée. Lorsque le taux d'exfoliation est limité, l'intercalation, ainsi que nous l'avons vu section 9.3.5.3, s'avère l'élément apportant le plus de rigidification.

Si l'intercalation dépend effectivement majoritairement du type de traitement organique de la montmorillonite [115], alors, pour toutes les formulations, il devrait être possible d'atteindre des taux d'intercalation équivalents à ceux des formulations à 2,5 % en masse de montmorillonite, préparées avec une plus grande efficacité que les autres. Or, si l'on se place par exemple dans le cas de l'hypothèse raisonnable d'un taux d'exfoliation de 10 % (cf. TAB. 9.13), au delà de 2,5 % en masse de montmorillonite, le taux d'intercalation de nos composites est entre deux et quatre fois moins élevé que ce qu'il pourrait théoriquement être.

Aussi, il s'avère que les formulations Mom2.50C30B ont été préparées plus efficacement que les autres, et que dans l'objectif d'augmenter la rigidité des composites Mom3.75C30B et Mom5.00C30B, il est nécessaire d'augmenter leur taux d'intercalation à un niveau équivalent à celui des formulations à 2,5 % en masse de MMT. Nous disposons d'un ensemble d'indices concernant les faiblesses de nos matériaux composites, en terme de morphologie. Cependant, compte-tenu des limites constatées chap. 8 pour les valeurs utilisables pour les paramètres de mélange mécanique et de sonication, il semble difficile d'améliorer le procédé pour augmenter les taux d'exfoliation et d'intercalation de la MMT. À partir des informations obtenues lors de l'état de l'art (cf. sect. 4.3), une charge fibrillaire (ou aciculaire), donnerait, en terme de rigidification, des performances plus intéressantes qu'une charge plaquettaire comme la montmorillonite. Le chapitre suivant concerne l'utilisation de sépiolite comme particules de renfort.

Chapitre 10

Étude des composites à base de sépiolite Pangel S9

Sommaire

10.1 Préparation des suspensions	187
10.2 Caractérisation microstructurale des composites Momentum™ 411-350 + sépiolite Pangel S9	188
10.3 Propriétés viscoélastiques des composites à base de sépiolite Pangel S9	190
10.4 Utilisation de la modélisation pour évaluer l'efficacité de la fabrication et les performances des composites	193
10.4.1 Hypothèses de base	193
10.4.2 Modèle « HALPIN-TSAI fibres 3D »	194
10.4.3 Valeurs des paramètres d'entrée du modèle « HALPIN-TSAI fibres 3D »	195
10.4.4 Analyse de sensibilité du modèle « HALPIN-TSAI fibres 3D »	195
10.4.5 Application du modèle « HALPIN-TSAI fibres 3D » aux composites à base de sépiolite Pangel S9	196
10.5 Conclusion	204

Ce chapitre présente les paramètres de préparation des suspensions de sépiolite ainsi que des caractérisations microstructurales sur les composites Momentum™ 411-350 / sépiolite Pangel S9. Les propriétés visco-élastiques de ces composites, déterminées par AME, sont ensuite présentées et un modèle d'homogénéisation est développé pour relier le module élastique de ces matériaux à leur morphologie. Ce modèle est ensuite utilisé pour évaluer les performances des composites fabriqués.

10.1 Préparation des suspensions

La sépiolite Pangel S9 se présente sous forme d'amas et de faisceaux d'aiguilles de sépiolite, silicate lamellaire de morphologie fibrillaire, ainsi que représenté sur les

micrographies FIG. 10.1a, où des amas d'aiguilles, de taille micrométrique, sont visibles, et 10.1b, où il est possible d'observer des aiguilles en faisceaux de quelques unités à quelques dizaines d'unités.

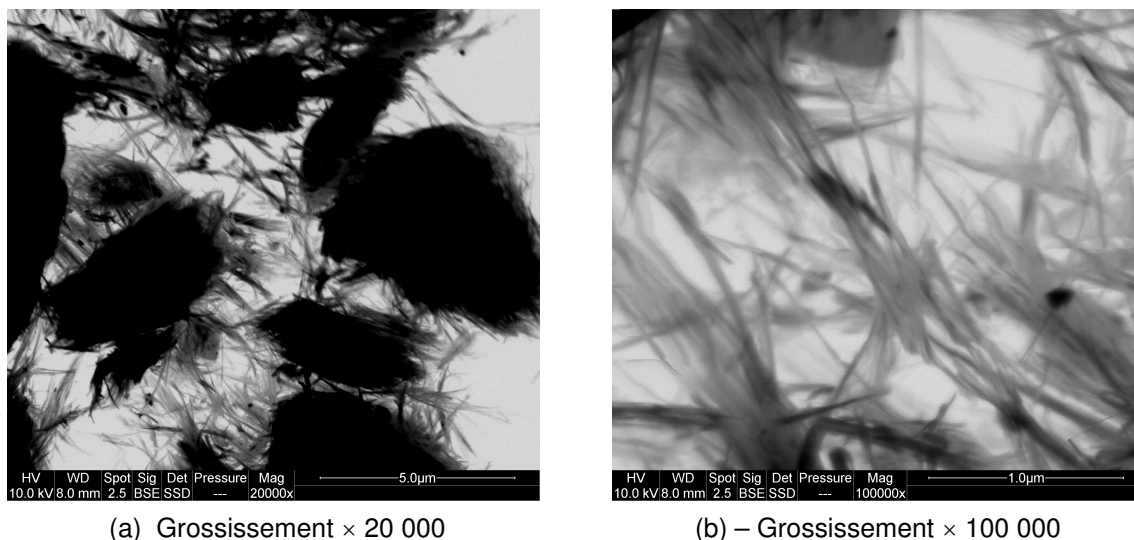


FIGURE 10.1 – Micrographies en mode STEM de Sépiolite S9

La détermination des paramètres de mélange pour la préparation des suspensions de sépiolite Pangel S9 est effectuée de façon similaire à ce qui a été fait pour la montmorillonite Cloisite® 30B. Les paramètres utilisés sont donnés dans le tableau 10.1.

Tableau 10.1 – Paramètres du mélange mécanique et de la sonication, en fonction du taux massique de sépiolite

Taux massique de renfort (%)	Mélange mécanique		Sonication	
	vitesse (rpm)	durée (min)	puissance (W)	durée (min)
1,25	1 200	45	72	15
2,5	1 500	45	72	30
3,75	1 500	60	72	45
5	1 500	90	80	45
6,25	1 500	120	80	60

10.2 Caractérisation microstructurale des composites Momentum™ 411-350 + sépiolite Pangel S9

Les amas de sépiolite se sont avérés relativement plus faciles à disloquer que les amas de montmorillonite, cependant, des amas de sépiolite sont toujours présents,

après mise en œuvre, dans les composites fabriqués (cf. FIG. 10.2). Sur les micrographies à grossissements plus importants, FIG. 10.3, un amas de sépiolite, un faisceau d'aiguilles de sépiolite ainsi que des aiguilles de sépiolite, plus ou moins individualisées, peuvent être observés.

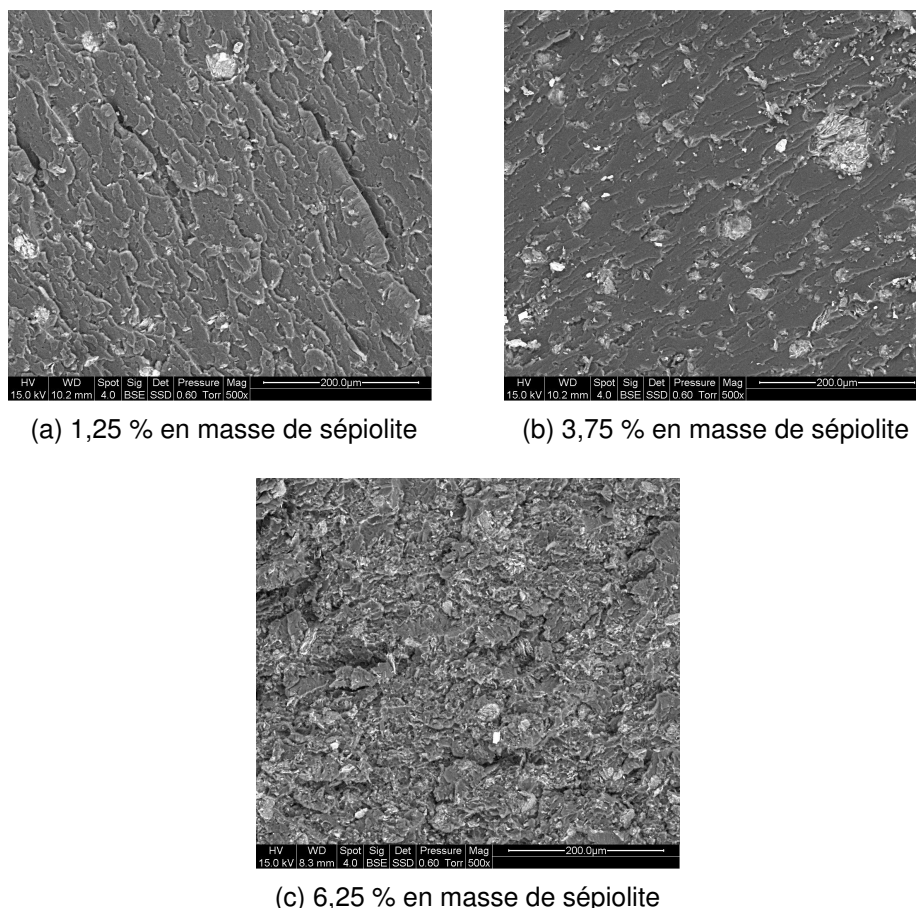
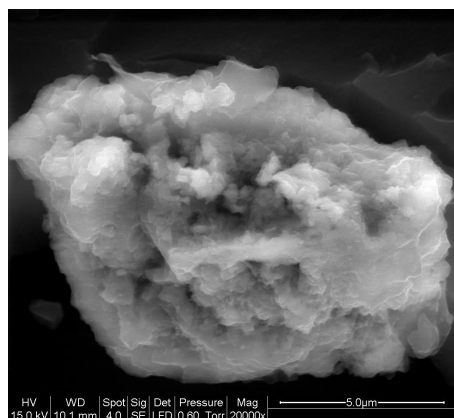
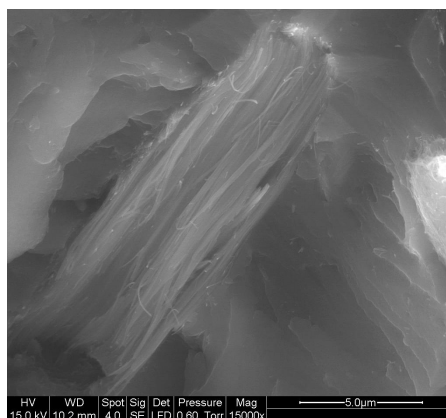


FIGURE 10.2 – Micrographies de composites Momentum™ 411-350 / sépiolite Pangel S9

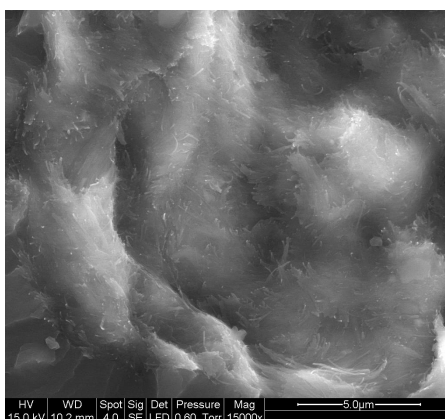
La température de transition vitreuse, T_v , des matériaux composites Momentum™ 411-350 / sépiolite Pangel S9 est donnée dans le tableau 10.2. Une légère augmentation de la température de transition vitreuse est observée lors de l'ajout de renfort de type sépiolite. L'étude bibliographique n'a pas permis de trouver d'information sur l'évolution de la température vitreuse de matrices TD époxyvinylester renforcées de sépiolite. NOHALES et coll. [101] par exemple, ont étudié les propriétés de composites matrice époxyde de type DGEBA /sépiolites, utilisant deux agents de réticulation différents (cf. sect. 5.4.1.2). Ils constatent que l'influence de la sépiolite sur la température de transition vitreuse est faible. La légère augmentation de la T_v que nous observons est sans doute liée à une moindre mobilité des chaînes de polymères, cependant, cette baisse de mobilité peut avoir plusieurs origines, comme l'augmentation du degré de réticulation, l'adsorption des chaînes de polymères à la surface des aiguilles de sépiolite etc., aussi, à l'instar de ce qui se passe avec la MMT, il n'est pas possible de conclure quant au degré de réticulation de nos composites renforcés de sépiolite.



(a) Grossissement $\times 20\,000$



(b) – Grossissement $\times 15\,000$



(c) Grossissement $\times 15\,000$

FIGURE 10.3 – Micrographies de sépiolite Pangel S9 dans une matrice TD

Tableau 10.2 – Température de transition vitreuse des composites Momentum™ 411-350 + sépiolite Pangel S9

Formulation	T_v (°C)
Mom0.00	118,5
Mom1.25S9	119,3
Mom2.50S9	118,6
Mom3.75S9	120,0
Mom5.00S9	122,1
Mom6.25S9	122,8

10.3 Propriétés viscoélastiques des composites à base de sépiolite Pangel S9

L'analyse modale expérimentale permet de déterminer les paramètres viscoélastiques des composites. Les valeurs de la rigidité et de l'amortissement, pour différentes fractions massiques de sépiolite S9 sont données dans les tableaux 10.3 et 10.4.

Tableau 10.3 – Rigidité des différentes formulations Momentum™ 411-350 + sépiolite S9

Formulation	Rigidité moyenne et écart-type (GPa)	
Mom000	3,22 ± 0,05	
Mom125Sep	3,53 ± 0,05	+ 9,63 %
Mom250Sep	3,85 ± 0,06	+ 19,56 %
Mom375Sep	4,15 ± 0,05	+ 28,88 %
Mom500Sep	4,23 ± 0,08	+31,37 %
Mom625Sep	4,05 ± 0,05	+25,78 %

Tableau 10.4 – Amortissement des différentes formulations Momentum™ 411-350 + sépiolite S9

Formulation	Amortissement moyen et écart-type (%)	
Mom000	0,71 ± 0,03	
Mom125Sep	0,70 ± 0,04	- 1,41 %
Mom250Sep	0,70 ± 0,02	- 1,41 %
Mom375Sep	0,69 ± 0,03	- 2,82 %
Mom500Sep	0,71 ± 0,03	+ 0 %
Mom625Sep	0,69 ± 0,02	- 2,82 %

L'évolution du rapport du module élastique d'une matrice Momentum™ 411-350 renforcée de sépiolite S9 sur le module élastique de la matrice vierge, en fonction de la fraction massique de renfort, est représentée FIG. 10.4 tandis que l'évolution du rapport de l'amortissement modal d'une Momentum™ 411-350 renforcée de sépiolite S9 sur l'amortissement modal de la matrice vierge, en fonction de la fraction massique de renfort, est représentée FIG. 10.5.

L'amortissement des composites s'avère peu sensible à l'ajout de sépiolite. Jusqu'à une fraction massique de 5 % de sépiolite, le module élastique de la matrice Momentum™ 411-350 augmente avec le taux de renfort. Au delà de ce taux, il diminue lorsque le taux de renfort augmente. Il est possible que plus le taux de renfort augmente, moins la dispersion des renforts et la séparation des aiguilles de sépiolite soient bonnes. L'utilisation de la sépiolite comme particule de renfort dans des nanocomposites est relativement récente, et il y a peu de publications sur des systèmes matrice TD / sépiolite. À titre de comparaison, NOHALES et coll. [101], ont obtenu, pour des composites matrice époxyde / sépiolite S9 avec le MDEA¹ comme agent de réticulation, une augmentation du module élastique d'environ 10 % pour un taux de renfort massique de

1. 3,3-diméthyl méthylènedi(cyclohexylamine).

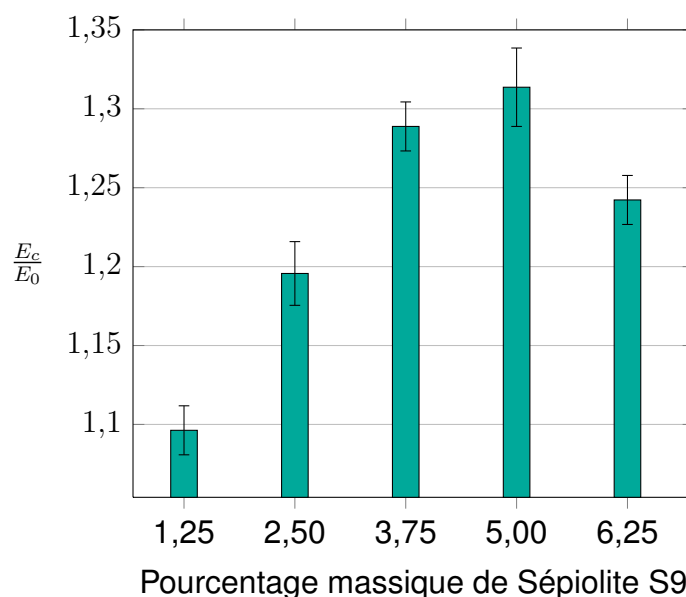


FIGURE 10.4 – Rapport de module de YOUNG du composite sur le module de YOUNG de la Momentum™ 411-350 pour différents taux massiques de sépiolite S9

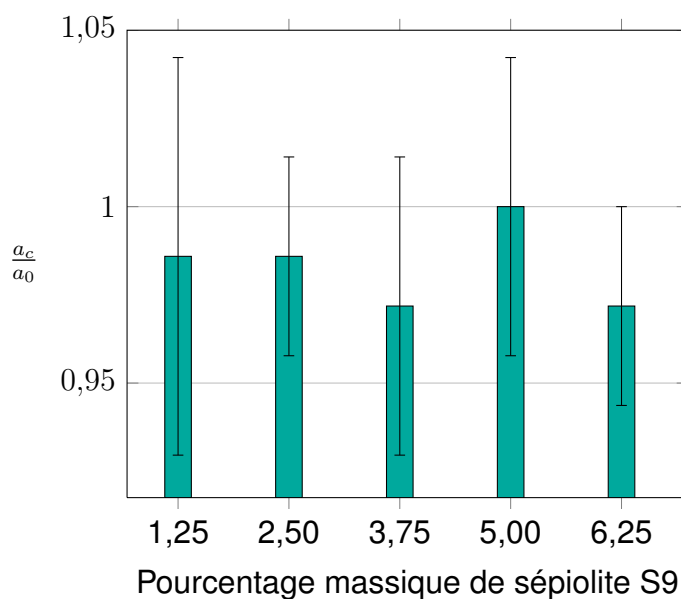


FIGURE 10.5 – Rapport de l'amortissement du composite sur l'amortissement de la Momentum™ 411-350 pour différents taux massiques de sépiolite S9

2,5 %, une augmentation d'environ 13 % pour un taux de renfort massique de 5 % et une augmentation d'environ 26 % pour un taux de renfort massique de 7,5 %, tandis que l'augmentation maximale du module élastique, lorsque l'agent de réticulation est le Jeffamine D-230, n'est que de 15 % environ. Les performances constatées pour nos composites apparaissent meilleures que celles obtenues par NOHALES et coll. [101]. En comparant la rigidification apportée à la matrice Momentum™ 411-350 par différents taux de montmorillonite (cf. sect. 9.2 p. 155) ou de sépiolite, la sépiolite apparaît équivalente à la montmorillonite aux faibles taux de renfort, et légèrement meilleure (d'environ 6 %) au delà de 2,5 % en masse de renfort. La cause probable en est que lors du

procédé de mise en œuvre, il est plus facile d'individualiser les aiguilles de sépiolite que les feuillets de MMT, qui sont liés entre eux par des interactions plus fortes dues aux cations organomodifiants. De plus, à facteur de forme équivalent (entre 10 et 100), pour une distribution homogène avec orientation aléatoire dans trois directions orthogonales, les aiguilles apporteraient une rigidification plus importante que les plaquettes, ainsi que constaté par LIU et BRINSON [88] (cf. sec 4.3 p. 38). À l'instar de ce qui a été proposé pour les composites renforcés de MMT, un modèle d'homogénéisation est adapté aux matrices TD renforcées de sépiolite, afin d'évaluer l'efficacité du procédé de fabrication de nos matériaux, et leurs performances.

10.4 Utilisation de la modélisation pour évaluer l'efficacité de la fabrication et les performances des composites

10.4.1 Hypothèses de base

Selon le procédé de fabrication utilisé, l'orientation des aiguilles de sépiolite peut être unidirectionnelle, ou être aléatoire dans deux dimensions ou dans les trois dimensions (cf. FIG. 10.6).

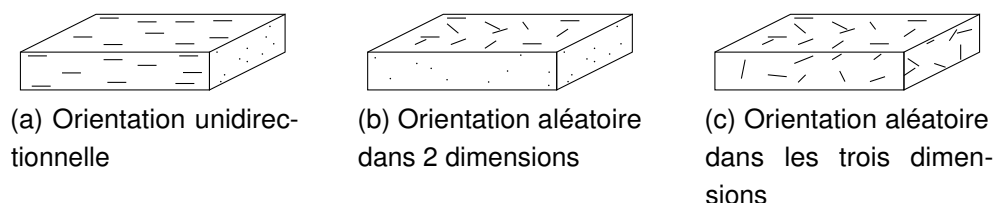


FIGURE 10.6 – Orientation possibles des renforts de sépiolite

Nous faisons l'hypothèse qu'une aiguille unique de sépiolite peut être modélisée comme un cylindre de longueur L et de diamètre d .

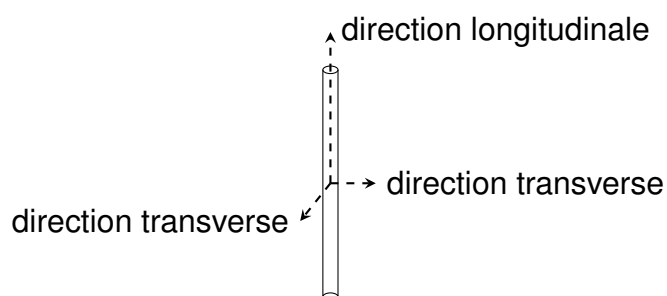


FIGURE 10.7 – Représentation schématique d'une aiguille de sépiolite – Hypothèse : une « fibre » de sépiolite est un cylindre de Longueur L et de diamètre d

Du fait de la nature du procédé de fabrication, ne favorisant aucun alignement particulier des renforts, nous faisons l'hypothèse, comme dans le cas des composites

à base de montmorillonite, que les matériaux composites fabriqués présentent une distribution aléatoire des renforts dans trois directions orthogonales (cf. FIG. 10.6c). Nous faisons de plus l'hypothèse que leur distribution est uniforme. Enfin, nous faisons les hypothèses suivantes :

- la matrice et les particules de renfort ont un comportement mécanique linéaire, élastique et isotrope ;
- les particules de renfort sont parfaitement liées à la matrice.

Comme discuté précédemment pour le cas de la montmorillonite, ces hypothèses sont des simplifications nécessaires à la modélisation.

10.4.2 Modèle « HALPIN-TSAI fibres 3D »

Le modèle utilisé pour déterminer le module effectif du composite est, comme pour la montmorillonite, tiré des travaux de VAN ES et de ses collaborateurs [191]. L'équation suivante donne une approximation du module élastique d'un composite dans le cas d'une distribution aléatoire de fibres de renforts dans trois directions orthogonales [87, 191, 192] :

$$E_c = 0,816E_{c\parallel} + 0,184E_{c\perp} \quad (10.1)$$

où E_{\parallel} , le module élastique longitudinal du composite, est donné par l'équation (10.2) tandis que E_{\perp} , le module élastique transverse du composite, est donné par l'équation (10.5).

$$E_{c\parallel} = \frac{1 + \eta_{\parallel}\zeta_{\parallel}\phi_r}{1 - \eta_{\parallel}\phi_r} E_m \quad (10.2)$$

où ϕ_r est la fraction volumique de renfort, où le paramètre η_{\parallel} , dans la direction longitudinale aux aiguilles de sépiolite (ainsi que définies sur la figure 10.7), est donné par :

$$\eta_{\parallel} = \frac{\frac{E_r}{E_m} - 1}{\frac{E_r}{E_m} + \zeta_{\parallel}} \quad (10.3)$$

et où ζ_{\parallel} , le paramètre de forme des aiguilles, dans la direction longitudinale aux aiguilles de sépiolite, est donné par [86, 87, 194] :

$$\zeta_{\parallel} = 2\frac{L}{d} \quad (10.4)$$

$$E_{c\perp} = \frac{1 + \eta_{\perp}\zeta_{\perp}\phi_r}{1 - \eta_{\perp}\phi_r} E_m \quad (10.5)$$

où le paramètre η_{\perp} , dans les directions transverses aux aiguilles de sépiolite, est donné par :

$$\eta_{\perp} = \frac{\frac{E_r}{E_m} - 1}{\frac{E_r}{E_m} + \zeta_{\perp}} \quad (10.6)$$

et où ζ_{\perp} , le paramètre de forme des aiguilles, dans les directions transverses aux aiguilles de sépiolite, est donné par [86, 87, 194] :

$$\zeta_{\perp} = 2 \quad (10.7)$$

où L est la longueur de la « fibre », et d son diamètre.

Ce modèle est dénommé modèle « HALPIN-TSAI fibres 3D » par la suite.

10.4.3 Valeurs des paramètres d'entrée du modèle « HALPIN-TSAI fibres 3D »

Les paramètres d'entrée de ce modèle sont peu nombreux : il s'agit du module élastique de la matrice, du module élastique de la sépiolite et du paramètre de forme ζ_{\parallel} dans la direction longitudinale aux aiguilles.

Module élastique du renfort – La sépiolite fait partie des phyllosilicates, on considère que son module élastique est de l'ordre de 200 GPa [97].

Paramètre de forme ζ_{\parallel} – Le facteur de forme des fibres, $\frac{L}{d}$, de sépiolite est compris généralement entre 10 et 130, avec une valeur moyenne de 27 [98] (voir la section 4.4.2 p. 44). Cela correspond à une fourchette s'étendant de 20 à 260 pour le paramètre ζ_{\parallel} , avec une valeur moyenne $\bar{\zeta}_{\parallel}$ de 54.

10.4.4 Analyse de sensibilité du modèle « HALPIN-TSAI fibres 3D »

L'analyse de sensibilité du modèle « HALPIN-TSAI fibres 3D » est effectuée de façon identique à ce qui a été fait pour la montmorillonite (cf. 9.3.4 p. 170) Les valeurs des paramètres d'entrée pour lesquels l'analyse de sensibilité est effectuée sont données dans le tableau 10.5 tandis que les indices de sensibilité obtenus sont listés dans le tableau 10.6.

Tableau 10.5 – Liste des valeurs d'entrée des paramètres du modèle « HALPIN-TSAI fibres 3D » dans le cas d'un composite matrice therm durcissable/sépiolite

Paramètre	Valeur utilisée
E_m	3,22 GPa
E_r	200 GPa
ϕ_r	1 %
$\bar{\zeta}_{\parallel}$	54

Comme pour la montmorillonite, le module élastique de la matrice, qui constitue 99 % du matériau, en volume, au point de fonctionnement auquel l'analyse de sensibilité a été effectuée, est le paramètre ayant le plus d'influence sur le module élastique modélisé

Tableau 10.6 – Valeur des indices de sensibilité du modèle « HALPIN-TSAI feuillets 3D » pour un composite Momentum™ 411-350 / sépiolite S9

Paramètre	<i>I.S.</i> (%)	
Variation	+10 %	-10 %
E_m	90,68	90,83
ϕ_r	20,43	18,83
$\bar{\zeta}_{ }$	9,81	9,84
E_r	9,20	9,35

pour le matériau composite. L'impact de la fraction volumique de renfort a une influence entre 4 et 5 fois plus faible que celle du module élastique de la matrice. Les indices de sensibilité de ces deux paramètres sont du même ordre de grandeur que ceux calculés pour les composites à base de montmorillonite. Les deux autres paramètres, bien que se rapportant à une fraction volumique de 1 % du matériau composite, ont un poids relativement important. La valeur moyenne $\bar{\zeta}_{||}$ de 54 est une indication pour estimer le module élastique du composite dans le cas idéal où les aiguilles de sépiolite sont individualisées, les valeurs maximales $\zeta_{||\max}$ de $\bar{\zeta}_{||}$ dans nos matériaux composites contenant de la sépiolite en amas, en faisceaux de quelques unités à quelques centaines d'unités, ainsi que des aiguilles plus ou moins bien individualisées (cf. FIG. 10.3), peuvent être rétrocalculées.

10.4.5 Application du modèle « HALPIN-TSAI fibres 3D » aux composites à base de sépiolite Pangel S9

La figure 10.8 représente le module de YOUNG expérimental et le module de YOUNG modélisé en faisant varier le facteur de forme de la sépiolite, pour une valeur du module élastique de la sépiolite de 200 GPa.

En comparant les valeurs expérimentales avec les valeurs modélisées du module de YOUNG du composite, il apparaît que le paramètre $\zeta_{||}$ s'approche davantage de 20 que de 54. Il est possible d'obtenir par rétrocalcul les valeurs de $\zeta_{||}$ pour lesquelles le module élastique modélisé avec le modèle « HALPIN-TSAI fibres 3D » pour le composite est égal au module élastique expérimental du composite. Les valeurs rétrocalculées du facteur de forme $\frac{L}{d}$ ($=\frac{\zeta_{||}}{2}$) de la sépiolite, dans les composites Momentum™ 411-350 / sépiolite Pangel S9, sont résumées dans le tableau 10.7. Selon le taux de renfort, le facteur de forme varie entre environ 6, pour les taux de renfort les plus élevés, et 15 pour les taux de renforts les plus faibles.

En prenant la valeur moyenne de 200 GPa pour le module élastique de la sépiolite, le facteur de forme obtenu par rétrocalcul varie environ entre 6 et 15, ce qui est entre 2 et 5 fois inférieur au facteur de forme moyen constaté par BILOTTI [97, 98]. Cette

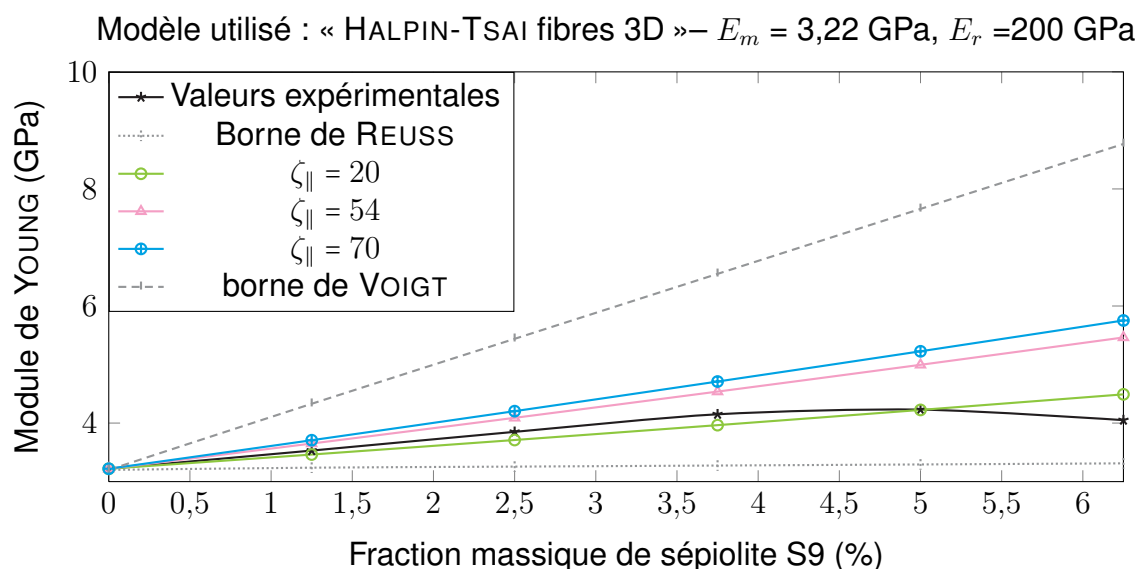


FIGURE 10.8 – Module de YOUNG expérimental, et modélisé, des composites Momentum™ 411-350 + sépiolite Pangel S9 pour différentes fractions massiques de renfort

Tableau 10.7 – Rétrocalcul du facteur de forme des composites Momentum™ 411-350 + sépiolite S9 à partir du modèle « HALPIN-TSAI fibres 3D », pour différentes formulations

Formulation	Rétrocalcul ^a de $\frac{\bar{L}}{\bar{d}}$
Mom125Sep	15,10
Mom250Sep	15,25
Mom375Sep	14,6
Mom500Sep	10,45
Mom625Sep	5,65

^a Modèle utilisé : « HALPIN-TSAI fibres 3D » – $E_m = 3,22$ GPa – $E_r = 200$ GPa

valeur de 27 pour le facteur de forme moyen correspondant au rapport de la longueur moyenne \bar{L} sur le diamètre moyen \bar{d} d'une aiguille de sépiolite (respectivement 650 nm et 24 nm [98]). En utilisant les paramètres indiqués en début de chapitre, dans le tableau 10.1 pour la préparation des composites Momentum™ 411-350 + sépiolite Pangel S9, il est peu probable que les aiguilles de sépiolite soient cassées dans leur longueur (cf. section 4.4.3 p. 45). Si l'on considère que les aiguilles de sépiolite présentent effectivement une longueur moyenne de 650 nm, le fait d'obtenir par retrocalcul un rapport de forme apparent inférieur au facteur de forme moyen est vraisemblablement dû au fait que les aiguilles s'associent en faisceaux présentant un diamètre apparent d'autant plus élevé que le nombre d'aiguilles par faisceau est élevé. Aussi, dans le cas des composites Momentum™ 411-350 + sépiolite Pangel S9 fabriqués, si l'on considère que les aiguilles de sépiolite présentent une longueur moyenne de 650 nm, il est possible d'estimer le nombre moyen \bar{N} d'aiguilles de sépiolite par faisceau, en fonction

du taux de renfort (cf. TAB. 10.8), ce qui est une indication de l'efficacité du procédé de fabrication du composite, l'objectif étant de séparer complètement les aiguilles.

Tableau 10.8 – Estimation du nombre moyen \bar{N} d'aiguilles de sépiolite par faisceau, en fonction du taux de renfort

Formulation	Facteur de forme $\frac{L}{d}$	\bar{N}^b
Mom125Sep	15,10	1,8
Mom250Sep	15,25	1,8
Mom375Sep	14,6	1,8
Mom500Sep	10,45	2,6
Mom625Sep	5,65	4,8

^b Modèle utilisé : « HALPIN-TSAI fibres 3D » –
 $E_m=3,22$ GPa – $E_r=200$ GPa

Le nombre moyen \bar{N} d'aiguilles par faisceau est, pour toutes les taux de renfort testés, supérieur à 1, c'est à dire que l'on n'obtient jamais une séparation complète des aiguilles de sépiolite. Afin d'évaluer l'efficacité du procédé de préparation de ces composites, il est nécessaire de rechercher s'il est possible que, pour les taux de renforts utilisés, la totalité des aiguilles soient individualisées dans la matrice.

Nous définissons ϕ_1 comme la fraction volumique d'aiguilles de sépiolite individualisées, et τ_1 comme le taux d'aiguilles individualisées :

$$\phi_1 = \tau_1 \phi_r \quad (10.8)$$

et nous faisons différentes hypothèses :

Hypothèse 1 – Le taux τ_1 d'individualisation des aiguilles n'est limité d'aucune façon, et :

$$\phi_1 = \phi_r \quad (10.9)$$

Hypothèse 2 – Dans le cas d'une distribution uniforme aléatoire des renforts dans trois directions orthogonales, à l'instar de ce qui est fait avec la montmorillonite en se basant sur l'hypothèse de LUO et DANIEL [103], la fraction volumique d'aiguilles de sépiolite individualisées ϕ_1 présente une borne supérieure qui est le rapport du volume d'une aiguille de sépiolite sur le cube de la plus grande dimension de l'aiguille (cf. FIG. 10.9) :

$$\phi_1 = \tau_1 \phi_r \leq \frac{\pi d^2 L}{4L^3} = \frac{\pi}{\zeta_{\parallel}^2} \quad (10.10)$$

Hypothèse 3 – Dans le cas d'une distribution uniforme aléatoire des renforts dans trois directions orthogonales, la fraction volumique d'aiguilles de sépiolite individualisées ϕ_1 présente une borne supérieure qui est le rapport du volume d'une

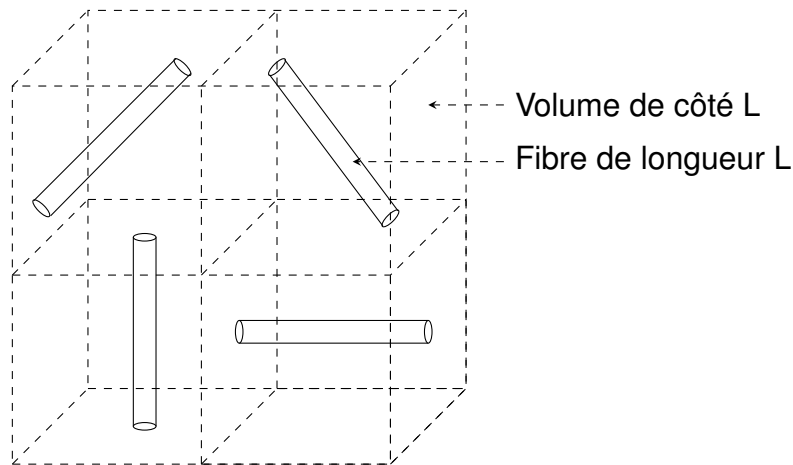


FIGURE 10.9 – Hypothèse 2 – Représentation schématique d'aiguilles de sépiolite individuelles, orientées aléatoirement, dans leur volume « réservé »

aiguille de sépiolite sur le carré de la plus grande dimension de l'aiguille multiplié par deux fois la plus petite dimension de l'aiguille (cf. FIG. 10.10) :

$$\phi_1 = \tau_1 \phi_r \leq \frac{\pi d^2 L}{4 \times 2dL^2} = \frac{\pi}{4\zeta_{\parallel}} \quad (10.11)$$

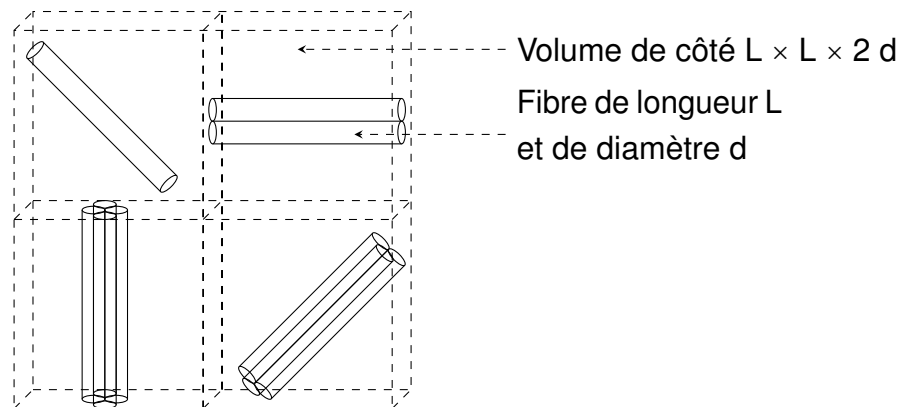


FIGURE 10.10 – Hypothèse 3 – Représentation schématique de faisceaux d'aiguilles de sépiolite dans leur volume « réservé »

Selon l'hypothèse 2, qui est probablement trop restrictive, pour ce type de renfort, le taux d'individualisation des aiguilles de sépiolite présente, en fonction du taux de renfort volumique ϕ_r , un maximum $\tau_{1\max}$ tel que :

$$\tau_{1\max} = \frac{\pi}{\zeta_{\parallel}^2 \phi_r} \quad (10.12)$$

Selon l'hypothèse 3, le taux d'individualisation des aiguilles de sépiolite présente, en fonction du taux de renfort volumique ϕ_r , un maximum $\tau_{1\max}$ tel que :

$$\tau_{1\max} = \frac{\pi}{4\zeta_{\parallel} \phi_r} \quad (10.13)$$

La figure 10.11 représente ce taux, pour les différentes formulations Momentum™ 411-350 / sépiolite Pangel S9. Par exemple, pour une fraction massique de 1,25 % de sépiolite, et pour un paramètre de forme moyen $\bar{\zeta}_{\parallel}$ de 54, le taux d'individualisation maximal est d'environ 19,5 % selon l'hypothèse 2, et de 100 % selon les hypothèses 1 et 3.

Modèle utilisé : « HALPIN-TSAI fibres 3D » – $E_m = 3,22$ GPa, $E_r = 200$ GPa, $\bar{\zeta}_{\parallel} = 54$

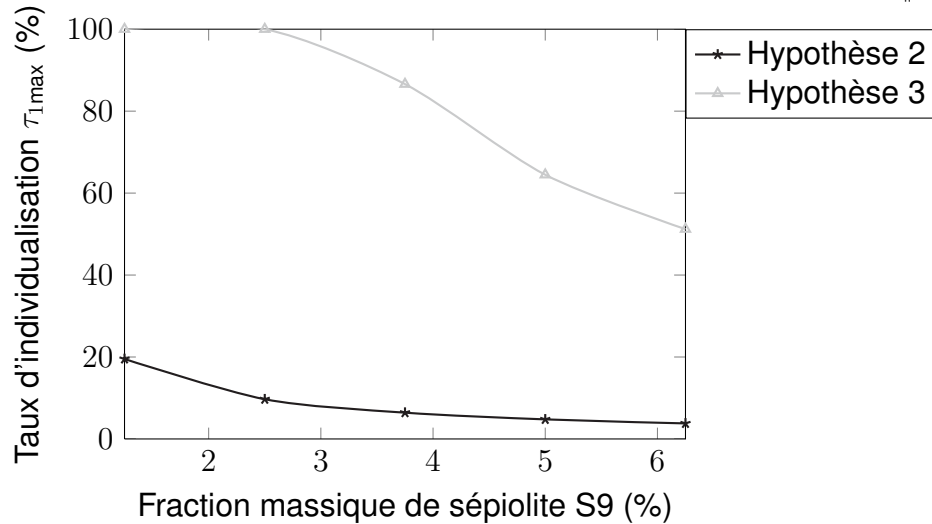


FIGURE 10.11 – Taux d'individualisation des aiguilles de sépiolite pour différentes fractions massiques de renfort

Pour les faibles taux de renfort (jusqu'à 2,5 % en masse), l'hypothèse 3 est aussi peu limitative que l'hypothèse 1 : pour un paramètre moyen $\bar{\zeta}_{\parallel}$ de 54, la totalité des aiguilles pourraient théoriquement se trouver individualisées. Par contre, au delà de 2,5 % en masse de sépiolite, il n'est plus possible d'avoir une individualisation complète des aiguilles. Et en considérant l'hypothèse 2, pour toutes les formulations fabriquées dans le cadre de notre étude, il n'est jamais possible d'avoir individualisation complète des aiguilles. Nous allons par la suite calculer le module élastique théorique correspondant aux trois hypothèses effectuées précédemment et les comparer avec le module élastique expérimental obtenu par AME. Et de manière similaire à ce qui a été fait avec la montmorillonite pour les feuillets exfoliés, les particules intercalées, les particules primaires et les agglomérats, nous allons évaluer la contribution à la rigidification du composite des aiguilles individuelles et des faisceaux de 2, 3 ou 4 aiguilles de sépiolite.

10.4.5.1 Évaluation de la « performance » des composites Momentum™ 411-350 / sépiolite Pangel S9

Dans toute cette section, le module élastique de la sépiolite est pris égal à 200 GPa.

Dans le cadre de l'hypothèse 1, le module élastique maximal pour le composite est obtenu en appliquant simplement le modèle « HALPIN-TSAI fibres 3D » à la matrice et à une fraction volumique ϕ_r d'aiguilles individualisées présentant un paramètre de forme, dans les directions orthogonales, $\bar{\zeta}_{\parallel} = 54$.

Dans le cadre de l'hypothèse 2 et de l'hypothèse 3, le module élastique maximal est obtenu en considérant que le taux maximal d'aiguilles individualisables est effectivement atteint, puis, que parmi la fraction volumique de renfort restant, la fraction volumique maximale théorique de faisceaux de 2 aiguilles est effectivement atteinte (si la quantité restante de renfort est suffisante) etc. jusqu'à ce que la totalité des renforts soit prise en compte. La figure 10.12 représente le principe de la modélisation effectuée.

Les équations (10.14) et (10.15) donnent le taux maximal $\tau_{N\max}$ de faisceaux de N aiguilles dans le cadre, respectivement, des hypothèses 2 et 3.

$$\tau_{N\max} = \frac{\pi}{\zeta_{\perp N}^{-2} \phi_r} \quad (10.14)$$

$$\tau_{N\max} = \frac{\pi}{4\zeta_{\perp N} \phi_r} \quad (10.15)$$

où $\zeta_{\perp N}^{-}$, le paramètre de forme, dans les directions orthogonales, d'un faisceau de N aiguilles s'exprime à partir du paramètre de forme $\bar{\zeta}_{\parallel}$ d'une aiguille de sépiolite :

$$\zeta_{\perp N}^{-} = \frac{\bar{\zeta}_{\parallel}}{N} \quad (10.16)$$

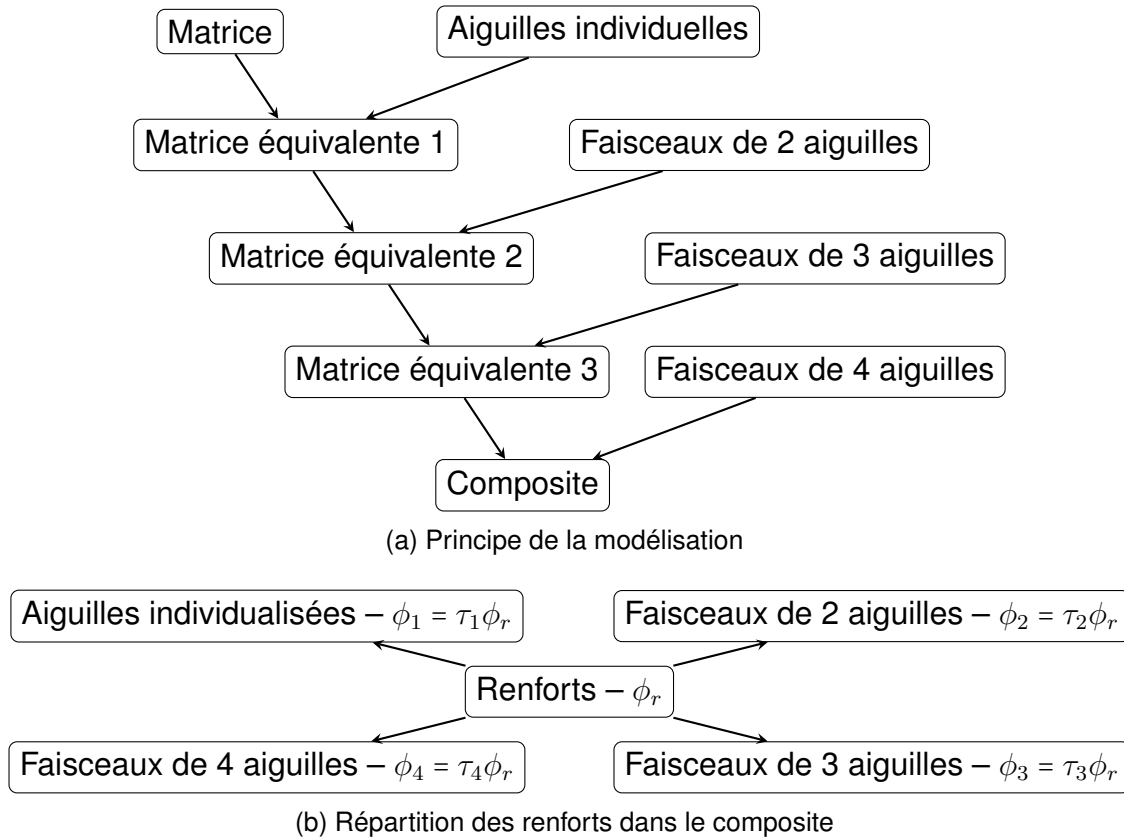


FIGURE 10.12 – Représentation schématique du procédé utilisé pour la modélisation des composites renforcés de sépiolite

Les fractions volumiques d'aiguilles individualisées, ϕ_1 , de faisceaux de 2 aiguilles, ϕ_2 , de faisceaux de 3 aiguilles, ϕ_3 et de faisceaux de 4 aiguilles, ϕ_4 sont tels que :

$$\forall N, \phi_N \leq \tau_{N\max} \Phi_r$$

$$\text{et } \phi_r = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4$$

Le module élastique modélisé pour les hypothèses 1 à 3, ainsi que le module élastique expérimental des composites renforcés de sépiolite sont représentés FIG. 10.13.

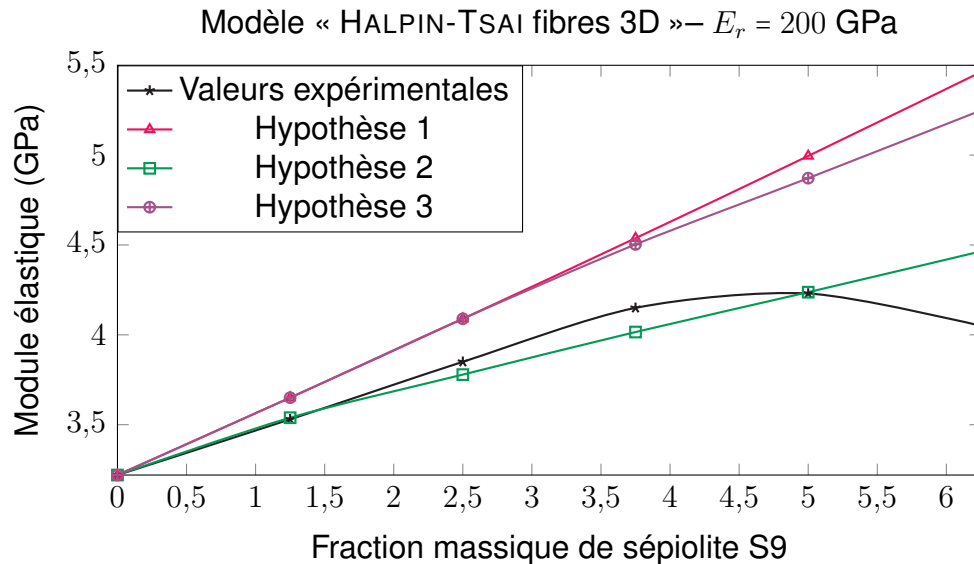


FIGURE 10.13 – Modules élastiques expérimental et maximum théorique selon trois hypothèses

Le module élastique modélisé selon les hypothèses 1 et 3 sont identiques aux faibles taux de renforts, et restent très proches jusqu'à 6,25 % en masse de renfort. Par contre, le module élastique modélisé selon l'hypothèse 2, beaucoup plus restrictive, est le plus proche du module élastique expérimental.

Les tableaux 10.9 et 10.10 détaillent pour chaque formulation, et selon les hypothèses 2 et 3, le nombre moyen d'aiguilles par faisceau \bar{N} ainsi que la répartition des renforts de sépiolite parmi les faisceaux de 1, 2, 3 et 4 aiguilles et les augmentations correspondantes du module élastique théorique maximal. Ainsi, selon l'hypothèse 2, pour les formulations à 2,5 % en masse de sépiolite, le module élastique maximal correspond à un composite dans lequel les renforts sont répartis en faisceaux contenant 2,42 aiguilles de sépiolite en moyenne. Ce composite théorique est constitué de 9,69 % d'aiguilles individualisées, participant à hauteur de 15 % à l'augmentation du module élastique, de 38,76 % de faisceaux de 2 aiguilles de sépiolite, participant à hauteur de 41,05 % à la rigidification et de 51,55 % de faisceaux de 3 aiguilles de sépiolite, participant à hauteur de 43,95 % à la rigidification du composite.

Les figures 10.14a et 10.14b représentent, pour chacune de ces hypothèses, et pour chaque formulation, les fractions ϕ_N (première barre) et la participation de ces fractions volumiques de N aiguilles à l'augmentation du module élastique (seconde barre).

Le nombre moyen d'aiguilles par faisceaux, calculé par rétrocalcul pour nos matériaux composites (cf. TAB. 10.8) est compris entre les nombres moyens d'aiguilles par faisceau calculés selon les hypothèses 2 et 3. Par rapport à l'hypothèse 2, la plus restrictive, le procédé de préparation de nos composites apparaît comme très

Tableau 10.9 – Répartition des renforts – Hypothèse 2

Formulation	N	ϕ_N (%)	% E_c correspondant	\bar{N}
Mom1.25S9	1	19,52	26,28	1,83
	2	78,08	71,94	
	3	2,40	1,78	
Mom2.50S9	1	9,69	15,00	2,42
	2	38,76	41,05	
	3	51,55	43,95	
Mom3.75S9	1	6,41	10,53	2,72
	2	25,66	28,83	
	3	57,73	52,39	
	4	10,20	8,24	
Mom5.00S9	1	4,78	8,24	3,04
	2	19,11	22,55	
	3	42,99	40,97	
	4	33,13	28,24	
Mom6.25S9	1	3,79	6,73	3,24
	2	15,17	18,43	
	3	34,14	33,50	
	4	46,89	41,34	

Tableau 10.10 – Répartition des renforts – Hypothèse 3

Formulation	N	ϕ_N (%)	% E_c correspondant	\bar{N}
Mom1.25S9	1	100	100	1
Mom2.50S9	1	100	100	1
Mom3.75S9	1	86,59	88,83	1.13
	2	13,41	11,17	
Mom5.00S9	1	64,48	69,00	1,36
	2	35,52	31,00	
Mom6.25S9	1	51,21	56,18	1.49
	2	48,79	43,82	

performant, sauf pour le taux de renfort le plus élevé. Par contre, si l'on considère que l'hypothèse 3 s'approche davantage de la réalité, alors la séparation des aiguilles pourrait être améliorée. Cependant, en terme de rigidité, nos composites présentent de bonnes performances. Le tableau 10.11, où sont calculés les rapports des modules

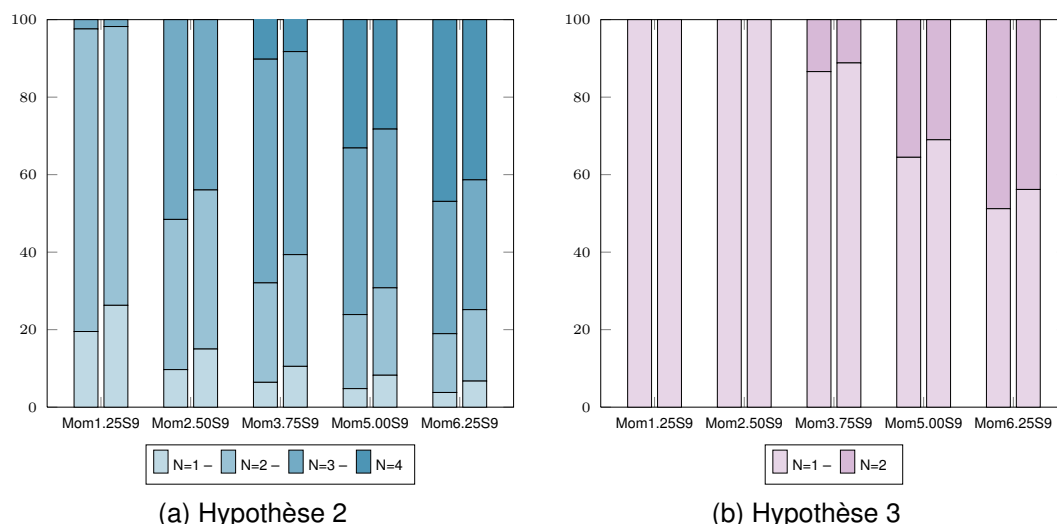


FIGURE 10.14 – Répartition des renforts, et pourcentage d'augmentation du module élastique correspondant

élastiques expérimental et maximal modélisé selon chacune des hypothèses, résume les performances de chaque formulation.

Tableau 10.11 – Rapport du module élastique expérimental sur les modules élastiques théoriques selon les hypothèses 1, 2 et 3

Formulation	$\frac{E_c}{E_1^{\max}}$ (%)	$\frac{E_c}{E_2^{\max}}$ (%)	$\frac{E_c}{E_3^{\max}}$ (%)
Mom1.25S9	96,70	99,75	96,70
Mom2.50S9	94,14	101,88	94,14
Mom3.75S9	91,45	103,35	91,45
Mom5.00S9	84,68	99,82	86,83
Mom6.25S9	74,14	90,71	77,16

10.5 Conclusion

Ce chapitre avait pour but de déterminer, par [AME](#), les propriétés visco-élastiques des composites Momentum™ 411-350 / sépiolite Pangel S9 et de développer, à l'instar de ce qui a été réalisé chap. 9, un modèle d'homogénéisation adapté pour relier rigidité et morphologie et pour évaluer tant l'efficacité du matériau que celle du procédé de mise en œuvre. Nous avons vu que la rigidification apportée par la sépiolite est équivalente à celle apportée par la montmorillonite aux faibles taux de renfort, et légèrement meilleure (d'environ 6 %) au delà de 2,5 % en masse de renfort. De plus, les composites renforcés de sépiolite sont plus performants que ceux à base de montmorillonite (cf. TAB. 10.11

et 9.11), ce qui confirme le fait que les aiguilles de sépiolite sont plus efficacement individualisées que les feuillets de MMT ne sont exfoliés.

Nous connaissons maintenant les propriétés viscoélastiques des composites renforcés de montmorillonite ou de sépiolite, et le développement de modèles d'homogénéisation adaptés à nos composites nous ont apporté des renseignements, tant qualitatifs que quantitatifs, quant à la morphologie probable de nos composites. Le chapitre suivant traite des propriétés à l'impact de ces matériaux composites à base de sépiolite et de montmorillonite.

Chapitre 11

Amélioration des propriétés à l'impact des composites et propriétés viscoélastiques des matrices renforcées par une phase élastomère

Sommaire

11.1 Propriétés à l'impact des composites Momentum™ + montmorillonite ou sépiolite	205
11.2 Propriétés à l'impact des composites à matrice thermodurcissable + phase élastomère	207
11.3 Propriétés viscoélastiques des matrices renforcées par une phase élastomère	211
11.4 Conclusion	212

Ce chapitre présente les propriétés à l'impact des composites matrice Momentum™ 411-350 / Cloisite® 30B ou sépiolite Pangel S9, déterminées par des essais d'impact par chute de masse de type CHARPY entaillé (voir la section 7.4.3) puis détaille les solutions testées pour améliorer les propriétés à l'impact de la matrice TD. Pour finir, les propriétés à l'impact et les propriétés viscoélastiques des composites matrice TD / phase élastomère sont exposées.

11.1 Propriétés à l'impact des composites à matrice Momentum™ 411-350 et montmorillonite Cloisite® 30B ou sépiolite Pangel S9

Les valeurs de la résilience des composites à matrice Momentum™ 411-350, pour différentes fractions massiques de montmorillonite Cloisite® 30B ou de sépiolite Pangel

11.1. Propriétés à l'impact des composites Momentum™ + montmorillonite ou sépiolite

S9 sont données dans le tableaux 11.1 et l'évolution de la résilience est représentée FIG. 11.1.

Tableau 11.1 – Résilience des formulations Momentum™ 411-350 + Cloisite® 30B

Formulation	Résilience (kJ.m ⁻²)	
Mom0.00	1,59 ± 0,2	
Mom1.25C30B	0,99 ± 0,07	≈ - 38 %
Mom2.50C30B	0,76 ± 0,1	≈ - 51 %
Mom3.75C30B	0,68 ± 0,1	≈ - 57 %
Mom5.00C30B	0,66 ± 0,07	≈ - 59 %
Mom1.25Sep	1,08 ± 0,2	≈ - 32 %
Mom2.50Sep	0,80 ± 0,1	≈ - 50 %
Mom3.75Sep	0,80 ± 0,1	≈ - 49 %
Mom5.00Sep	0,72 ± 0,06	≈ - 55 %
Mom6.25Sep	0,70 ± 0,1	≈ - 56 %

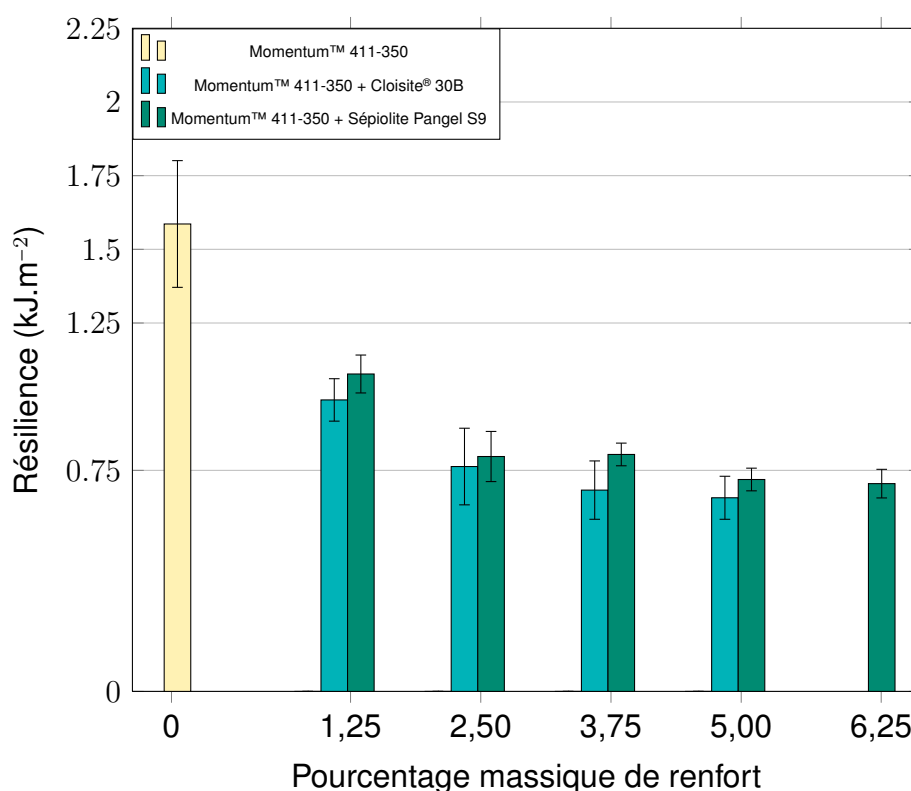


FIGURE 11.1 – Résilience des formulations Momentum™ 411-350 / Cloisite® 30B ou sépiolite S9

Pour la MMT comme pour la sépiolite, la résilience du matériau diminue lorsque le taux de renfort augmente. Pour les taux de renfort les plus élevés, la résilience diminue de près de 60 %. La perte de résilience est légèrement plus élevée avec la montmo-

rillonite qu'avec la sépiolite. L'étude des propriétés à l'impact des composites chargés de montmorillonite ou de sépiolite est le parent pauvre de l'étude de leurs propriétés thermomécaniques. De très nombreuses revues sur les composites polymère / montmorillonite par exemple n'évoquent même pas le sujet et les publications concernant les propriétés à l'impact des matrices TD chargées de sépiolite sont encore moins courantes (cf. l'étude bibliographique, sect. 5.4.1.1 p. 62). Aussi, il y a peu de publications auxquelles comparer nos résultats. Parmi les hypothèses que l'on peut avancer pour expliquer cette baisse de la résilience, citons la présence de porosités au sein du composite (de nombreuses bulles d'air incorporées lors du procédé de mise en œuvre sont difficilement évacuées du fait de la viscosité importante des suspensions), un effet possible des particules de renfort sur le degré de réticulation des matrices utilisées, ou encore la présence d'agglomérats de renfort, agissant comme concentrateurs de contrainte.

Dans la section suivante sont présentées les propriétés à l'impact des composites à matrice Momentum™ 411-350 renforcée de particules cœur-coquille ainsi que les propriétés à l'impact de la matrice Derakane® 8084.

11.2 Propriétés à l'impact des composites à matrice thermodurcissable + phase élastomère

Les matrices Derakane® 8084 et Momentum™ 411-350 sont deux matrices VE très proches chimiquement. La principale différence est que la Derakane® 8084 contient 10 % d'élastomère liquide (cf section 6.1.3.1 p. 103), qui va former une phase élastomère dans la matrice lors de la réaction de réticulation (cf. chap. 3 p. 19). Dans un premier temps, nous avons voulu étudier l'évolution des propriétés à l'impact et des propriétés viscoélastiques de la matrice Momentum™ 411-350 en fonction de la fraction volumique d'élastomère liquide incorporée dans la résine. Nous nous sommes donc procuré le même élastomère liquide que celui contenu dans la Derakane® 8084, afin de préparer des composites à base de résine Momentum™ 411-350 et contenant différentes fractions volumiques d'élastomère liquide. Cependant, la viscosité extrêmement élevée de l'élastomère liquide¹ le rend exceptionnellement difficile à incorporer dans la résine Momentum™ 411-350. De plus, une fois le mélange résine / élastomère liquide préparé, pour toutes les proportions de système catalytique testées, la vitesse de réticulation des échantillons s'est trouvée très diminuée, et la réticulation s'est effectuée de façon imparfaite : des domaines où s'était produite une inversion de phase, et des zones où la résine n'avait pas complètement réticulé, sont visibles à l'œil nu. Nous nous sommes donc limité, pour l'élastomère liquide, à une seule formulation, en utilisant la résine Derakane® 8084. La recherche bibliographique a permis de constater qu'il existe une autre voie que l'ajout d'un élastomère liquide pour obtenir un système biphasique matrice TD/phase élastomère. C'est pourquoi, nous nous sommes ensuite intéressé à

1. Viscosité dynamique de l'élastomère liquide : 285 – 415 Pa s à température ambiante

la fabrication de composites matrice TD/CSR, en incorporant à la matrice MomentumTM 411-350 deux types de CSR (cf. la section 6.3 p. 105). L'ajout d'élastomère se fait usuellement pour des fractions volumiques entre 5 % et 20 %, ce qui correspond à une fraction massique entre 2,5 % et 10 % dans le cas des matériaux de notre étude. La préparation des suspensions de CSR dans la résine MomentumTM 411-350 ne pose pas de problème particulier, le seul point remarquable est l'augmentation importante de la viscosité de la résine lors de l'ajout des particules cœur-coquille. Les paramètres de mélange sont donnés dans le tableau 11.2.

Tableau 11.2 – Paramètres du mélange mécanique et de la sonication, en fonction du taux massique de particules cœur-coquille

Taux massique de renfort (%)	Mélange mécanique		Sonication	
	vitesse (rpm)	durée (min)	puissance (W)	durée (min)
2,5	1 200	45	72	15
5	1 500	60	72	30
10	1 500	90	80	30

La résilience des deux matrices TD utilisées dans le cadre de cette étude, la MomentumTM 411-350 et la matrice Derakane[®] 8084, ainsi que la résilience des composites à matrice MomentumTM 411-350 renforcée de particules cœur-coquille d'élastomère de type Genioperl[®] P52 ou Paraloid EXLTM 2691 est donnée dans le tableau 11.3 et l'évolution de la résilience, en fonction du taux de CSR est représentée FIG. 11.2.

Tableau 11.3 – Résilience des matrices et des formulations MomentumTM 411-350 + particules cœur-coquille d'élastomère

Formulation	Résilience (kJ.m ⁻²)
Mom0.00	1,59 ± 0,2
Der0.00	2,0 ± 0,2
Mom2.50gen	1,8 ± 0,1
Mom5.00gen	1,9 ± 0,2
Mom10.00gen	1,7 ± 0,4
Mom2.50para	2,0 ± 0,2
Mom5.00para	2,4 ± 0,2
Mom10.00para	2,0 ± 0,4

Des photographies du faciès de rupture, après impact, d'une éprouvette CHARPY pour chacune des deux résines TD sont visibles FIG. 11.3.

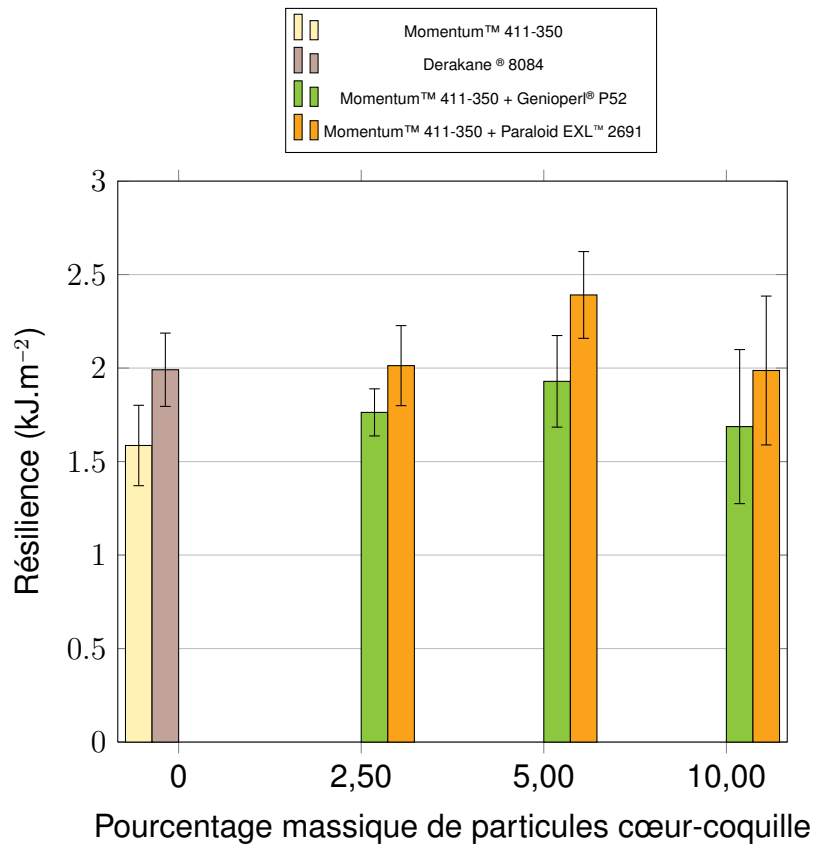
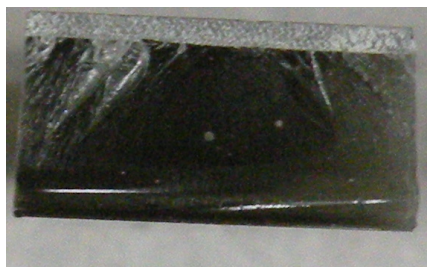
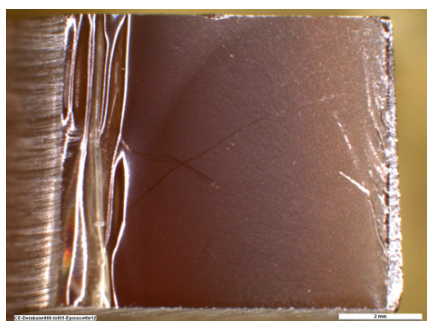
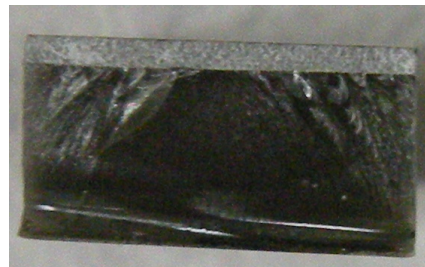


FIGURE 11.2 – Résilience des matrices et des formulations Momentum™ 411-350 + particules cœur-coquille d'élastomère



(a) Faciès de rupture de d'une éprouvette Momentum™ 411-350 après un essai CHARPY entaillé



(b) Faciès de rupture de d'une éprouvette Derakane® 8084 après un essai CHARPY entaillé

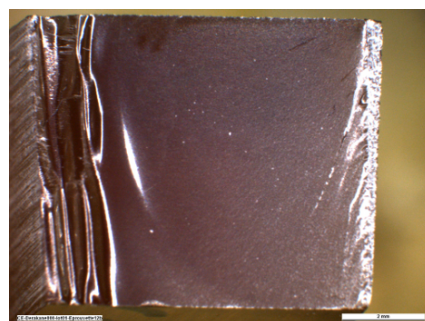


FIGURE 11.3 – Faciès de rupture de d'éprouvettes vierges

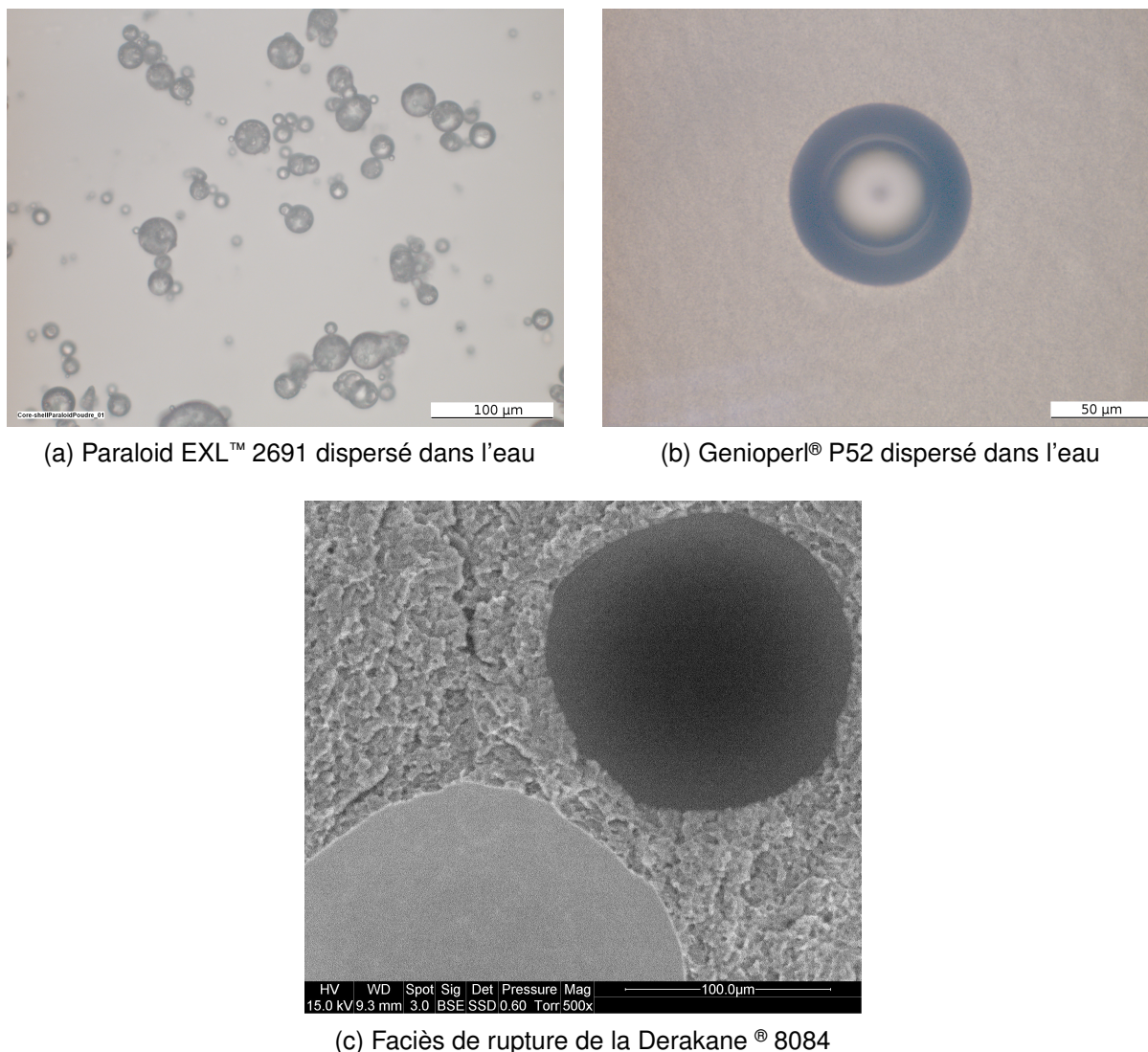


FIGURE 11.4 – Micrographies – Diamètre des phases élastomère

Les dimensions caractéristiques des particules cœur-coquille d'élastomère et de la phase élastomère dans la résine Derakane® 8084 sont visibles sur les micrographies FIG. 11.4. Les particules de Paraloid EXL™ 2691 ont un diamètre variant entre 10 μm et 40 μm tandis que les particules de Genioperl® P52 ont un diamètre moyen de 100 μm environ, et que la phase élastomère, dans la matrice Derakane® 8084 réticulée, se présente sous forme de particules d'élastomère ayant un diamètre d'environ 150 μm .

La résilience de la matrice Derakane® 8084 est environ 25 % plus élevée que celle de la matrice Momentum™ 411-350. La résilience des composites Momentum™ 411-350 + particules cœur-coquille d'élastomère augmente avec le taux de CSR jusqu'à 5 % en masse de renfort, après quoi, elle diminue de nouveau. Ces résultats sont cohérents avec la bibliographie. L'ajout d'une phase élastomère permet donc d'améliorer les propriétés à l'impact de la matrice TD Momentum™ 411-350 utilisée jusqu'ici. Cependant, il est nécessaire d'évaluer l'impact de cette phase élastomère sur les propriétés viscoélastiques de la matrice. Cela fait l'objet de la section suivante.

11.3 Propriétés viscoélastiques des matrices renforcées par une phase élastomère

Le module de YOUNG et l'amortissement des matrices Derakane[®] 8084 et Momentum[™] 411-350 ainsi que des différentes formulations Momentum[™] 411-350 / particules cœur-coquille d'élastomère sont donnés dans le tableau 11.4 et représentés FIG. 11.5 et 11.6.

Tableau 11.4 – Module de YOUNG et amortissement des matrices et des formulations Momentum[™] 411-350 + particules cœur-coquille d'élastomère

Formulation	Rigidité (GPa)	Amortissement (%)
Mom0.00	3,22 ± 0,05	0,71 ± 0,03
Der0.00	3,15 ± 0,06	1,90 ± 0,11
Mom2.50gen	3,07 ± 0,05	1,29 ± 0,08
Mom5.00gen	3,06 ± 0,05	1,92 ± 0,07
Mom10.00gen	2.94 ± 0,07	1,97 ± 0,2
Mom2.50para	3,12 ± 0,05	1,07 ± 0,05
Mom5.00para	3,09 ± 0,05	1,61 ± 0,04
Mom10.00para	2.99 ± 0,06	1,82 ± 0,11

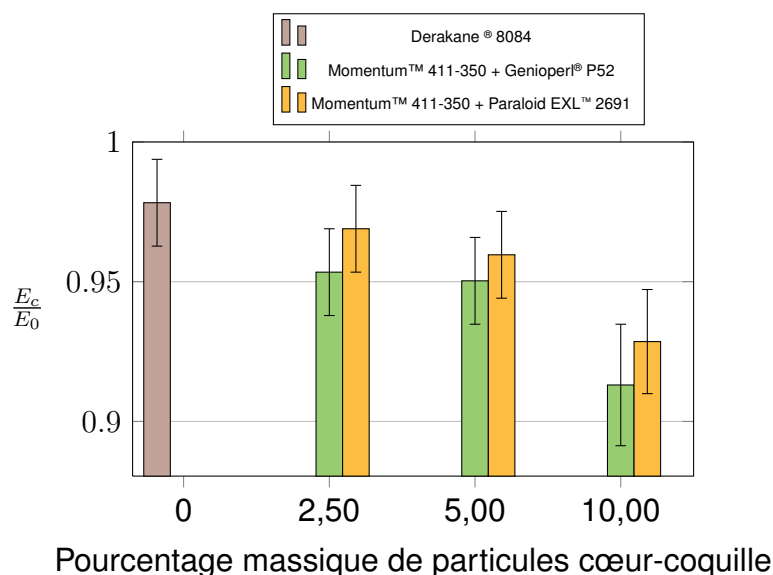


FIGURE 11.5 – Rapport de module de YOUNG de la matrice Derakane[®] 8084 et des formulations Momentum[™] 411-350 + particules cœur-coquille d'élastomère sur le module de YOUNG de la matrice Momentum[™] 411-350

La présence de cette phase élastomère confère de meilleures propriétés à la résine Derakane[®] 8084, en terme d'amortissement (il est plus que doublé) et de résilience

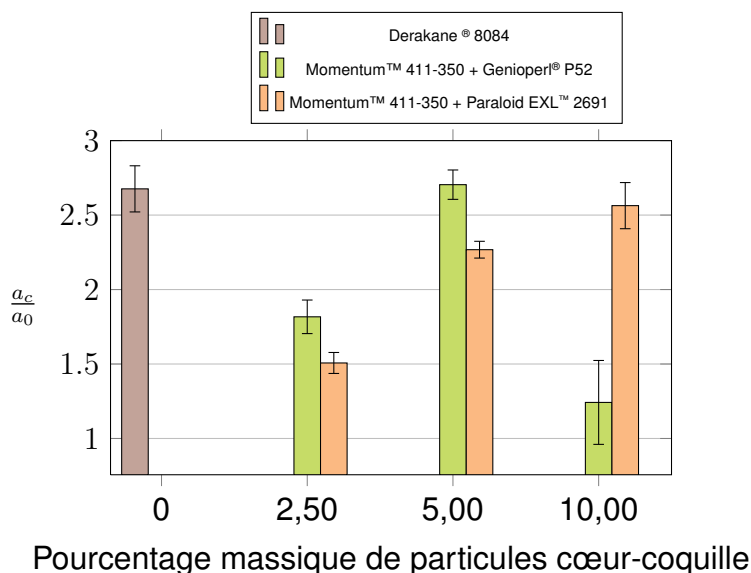


FIGURE 11.6 – Rapport de l'amortissement de la matrice Derakane® 8084 et des formulations Momentum™ 411-350 + particules cœur-coquille d'élastomère sur l'amortissement de la matrice Momentum™ 411-350

(elle augmente de 25 %) par rapport à celle de la Momentum™ 411-350), pour une rigidité équivalente. Or, avec les deux CSR testés, une amélioration équivalente de l'amortissement est constaté mais avec en contrepartie une légère diminution du module élastique .

11.4 Conclusion

Ce chapitre visait à déterminer, par des essais d'impact par chute de masse de type CHARPY entaillé, les propriétés à l'impact des composites matrice Momentum™ 411-350 / Cloisite® 30B ou sépiolite Pangel S9, et de tester des solutions pour améliorer la résilience d'une matrice VE. Dans un premier temps, nous avons constaté que l'ajout de montmorillonite ou de sépiolite dans la matrice Momentum™ 411-350 provoque une diminution de la résilience. Après quoi, nous avons observé que l'ajout d'une phase élastomère dans cette même matrice lui confère de meilleures propriétés en terme de résilience et d'amortissement, avec en contrepartie une légère baisse de la rigidité dans le cas de l'utilisation de CSR. En utilisant la résine Derakane® 8084, nous constatons, par rapport à la résine Momentum™ 411-350, que l'amortissement est plus que doublé et que la résilience augmente de 25 % environ, pour une rigidité équivalente. C'est pourquoi pour la fabrication de composites hybrides contenant à la fois une phase élastomère et des particules d'argiles lamellaires, la résine Derakane® 8084 a été retenue.

Chapitre 12

Étude des composites hybrides argiles et phase élastomère

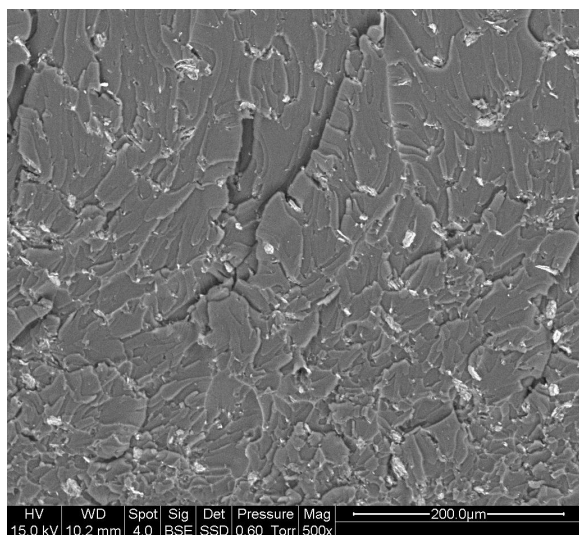
Sommaire

12.1	Caractérisation microstructurale des composites hybrides . .	213
12.2	Propriétés viscoélastiques des composites hybrides à base d'argiles et contenant une phase élastomère	215
12.3	Propriétés à l'impact des composites hybrides à base d'argiles et contenant une phase élastomère	218
12.4	Utilisation de la modélisation pour évaluer l'efficacité de la fabrication et les performances des composites hybrides . . .	219
12.4.1	Derakane ® 8084 + Cloisite® 30B	219
12.4.2	Derakane ® 8084 +sépiolite Pangel S9	226
12.5	Conclusion	229

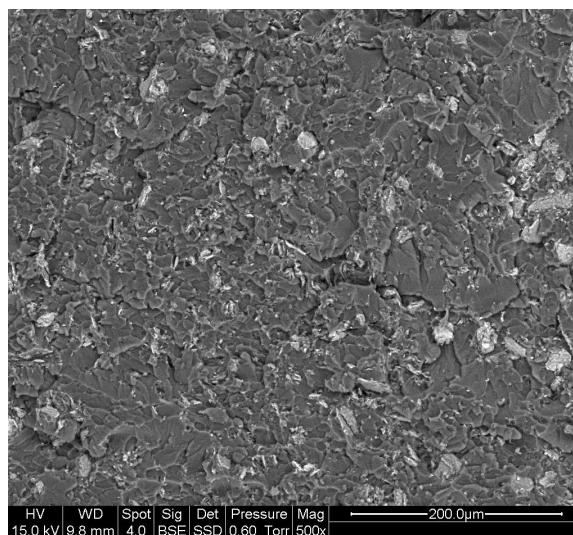
Ce chapitre présente les propriétés viscoélastiques, déterminées par analyse modale expérimentale, des composites hybrides matrice Derakane ® 8084 / Cloisite® 30B ou sépiolite Pangel S9, puis détaille les propriétés à l'impact de ces matériaux, déterminées par des essais d'impact par chute de masse de type CHARPY entaillé. Enfin, les modèles d'homogénéisation développés précédemment sont utilisées pour relier le module élastique des matériaux hybrides à leur morphologie et évaluer leurs performances.

12.1 Caractérisation microstructurale des composites hybrides

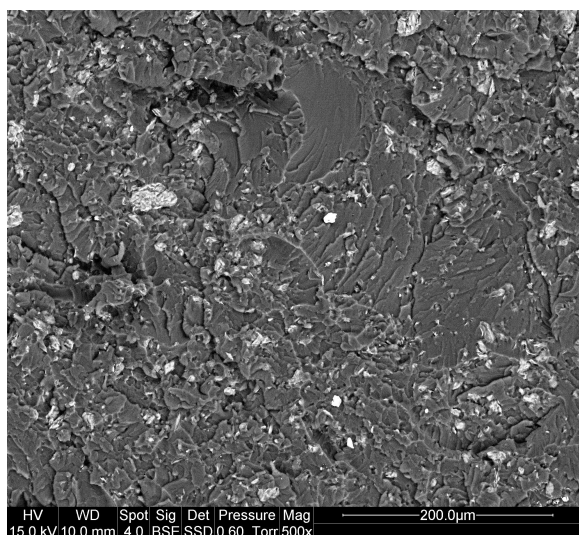
Une observation au microscope électronique à balayage de faciès de rupture de nos matériaux composites hybrides fournit des informations similaires à celles obtenues pour les matériaux non hybrides. Pour toutes les formulations, la présence d'agrégats de MMT (cf. FIG 12.1a et 12.1b) ou de sépiolite (cf. FIG 12.1c) est constatée. Sur la figure 12.1d, des faisceaux d'aiguilles de sépiolite, plus ou moins individualisées, sont observables.



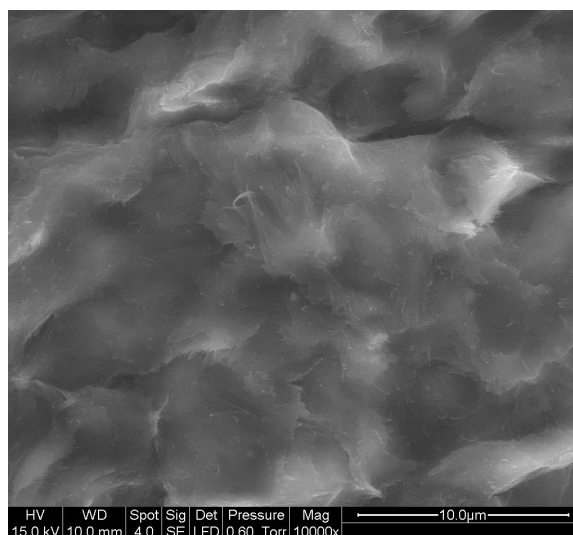
(a) 1.25 % en masse de MMT – Grossissement $\times 500$



(b) 3,75 % en masse de MMT – Grossissement $\times 500$



(c) 3.75 % en masse de sépiolite – Grossissement $\times 500$



(d) 3.75 % en masse de sépiolite – Grossissement $\times 10\,000$

FIGURE 12.1 – Micrographies de composites hybrides Derakane[®] 8084/ Cloisite[®] 30B ou sépiolite Pangel S9

La caractérisation des composites hybrides Derakane[®] 8084 + montmorillonite Cloisite[®] 30B par DRX fournit des résultats identiques à ceux obtenus pour les composites Momentum[™] 411-350 + montmorillonite Cloisite[®] 30B : l'existence, dans les composites hybrides, d'agrégats et/ou de particules primaires de montmorillonite est confirmée par la présence d'un pic de diffraction à 1,82 nm tandis que la présence d'un pic à 3,81 nm informe de l'existence de particules intercalées par des chaînes de polymères.

La température de transition vitreuse, T_v , des matériaux composites hybrides, donnée dans le tableau 12.1, varie très peu lors de l'ajout de MMT ou de sépiolite. De plus, ainsi que nous l'avons vu dans les chapitres 9 et 10, la présence de particules

de renfort dans une matrice thermodurcissable peut entraîner une augmentation de la température de transition vitreuse en limitant la mobilité des chaînes de polymères qui pourraient être adsorbées à la surface des particules de renfort mais elle peut aussi entraver la réticulation des chaînes entre elles, ce qui causerait une diminution de la température de transition vitreuse. Ces deux effets se compensant, il n'est pas possible de conclure quant au degré de réticulation de nos composites hybrides à partir des seules données sur la température de transition vitreuse.

Tableau 12.1 – Température de transition vitreuse des composites Derakane[®] 8084 + montmorillonite Cloisite[®] 30B ou sépiolite Pangel S9

Formulation	T_v (°C)
Der0.00	112,5
Der1.25C30B	109,6
Der2.50C30B	109,7
Der3.75C30B	108,4
Der5.00C30B	109,0
Der1.25S9	113,2
Der2.50S9	112,4
Der3.75S9	113,1
Der5.00S9	115,6
Der6.25S9	114,5

12.2 Propriétés viscoélastiques des composites hybrides à base d'argiles et contenant une phase élastomère

Les suspensions de Cloisite[®] 30B dans la résine Derakane[®] 8084 sont préparées en utilisant les mêmes paramètres de mélange et de sonication que ceux mis au point chap. 8 pour la résine Momentum[™] 411-350.

Les valeurs de la rigidité et de l'amortissement des composites hybrides matrice Derakane[®] 8084 / Cloisite[®] 30B ou sépiolite Pangel S9, pour différentes fractions massiques de renfort, sont données dans les tableaux 12.2 et 12.3. L'évolution du rapport du module élastique de la matrice Derakane[®] 8084, renforcée de montmorillonite ou de sépiolite, sur le module élastique de la matrice vierge, en fonction de la fraction massique de renfort, est représentée FIG. 12.2 tandis que l'évolution du rapport de l'amortissement modal de la matrice Derakane[®] 8084, renforcée de montmorillonite ou de sépiolite, sur l'amortissement modal de la matrice vierge, en fonction de la fraction massique de renfort, est représentée FIG. 12.3.

Tableau 12.2 – Rigidité des différentes formulations Derakane[®] 8084 + Cloisite[®] 30B ou sépiolite S9

Formulation	Rigidité moyenne et écart-type (GPa)	
Der0.00	3,15 ± 0,06	
Der1.25C30B	3,45 ± 0,08	+9,52 %
Der2.50C30B	3,75 ± 0,07	+19,05 %
Der3.75C30B	3,90 ± 0,07	+23,81 %
Der5.00C30B	4,00 ± 0,05	+26,98 %
Der125Sep	3,45 ± 0,08	+ 9,52 %
Der250Sep	3,75 ± 0,07	+ 19,04 %
Der375Sep	4,02 ± 0,07	+ 27,62 %
Der500Sep	4,13 ± 0,08	+31,11 %
Der625Sep	3,87 ± 0,09	+ 22,86 %

Tableau 12.3 – Amortissement des différentes formulations Derakane[®] 8084 + Cloisite[®] 30B ou sépiolite S9

Formulation	Amortissement moyen et écart-type (%)	
Der0.00	1,90 ± 0,11	
Der1.25C30B	1,96 ± 0,09	+ 3,16 %
Der2.50C30B	2,01 ± 0,13	+ 5,79 %
Der3.75C30B	2,06 ± 0,14	+ 8,42
Der5.00C30B	2,12 ± 0,15	+ 11,58 %
Der125Sep	1,82 ± 0,09	- 4,21 %
Der250Sep	1,77 ± 0,13	- 6,84 %
Der375Sep	1,70 ± 0,17	- 10,53 %
Der500Sep	1,64 ± 0,12	- 13,68 %
Der625Sep	1,58 ± 0,14	- 16,84 %

À l'instar de ce qui se passe avec la matrice Momentum[™] 411-350, la rigidité des composites Derakane[®] 8084 / Cloisite[®] 30B ou sépiolite S9 augmente avec le taux de renfort, jusqu'à 5 % en masse de renfort. Aux faibles taux de renforts, la rigidification apportée par la MMT et la sépiolite est quasiment identique. Par contre, au delà de 2,5 % en masse de renfort, la rigidification apportée par la sépiolite est plus importante que celle apportée par la montmorillonite. La rigidification maximale est de l'ordre de 27 % avec la MMT, et d'environ 31 % avec la sépiolite. Au delà de 5 % en masse de sépiolite, la rigidification apportée par la sépiolite diminue, ce qui est probablement dû à une moins bonne dispersion et séparation des aiguilles de sépiolite. L'ajout de

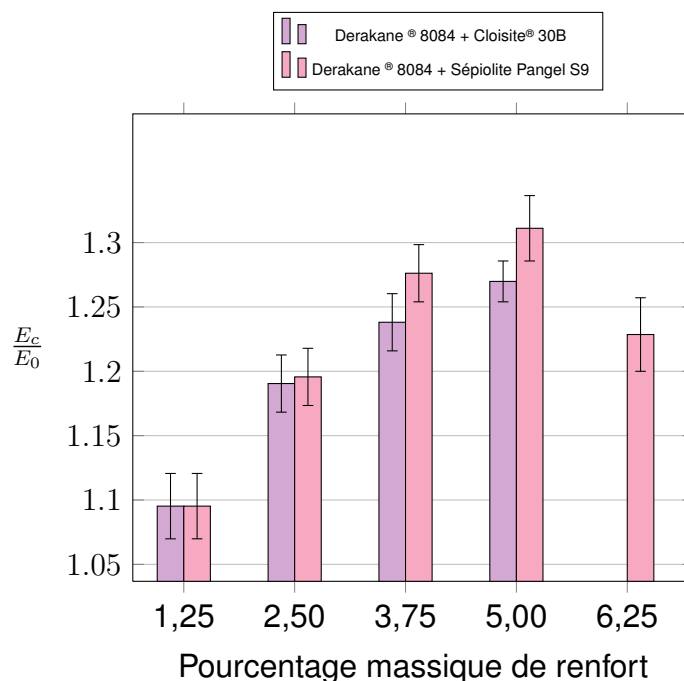


FIGURE 12.2 – Rapport de module de YOUNG du composite sur le module de YOUNG de la résine Derakane® 8084 pour différents taux massiques de renfort

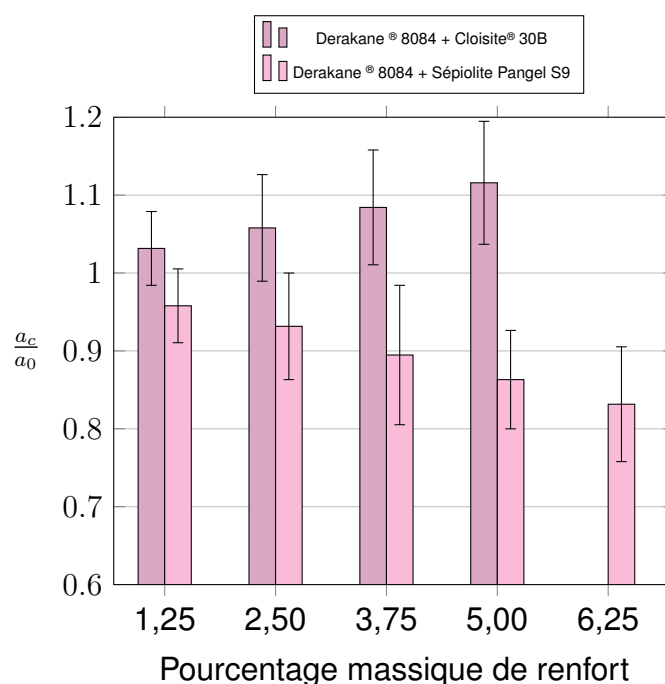


FIGURE 12.3 – Rapport de l'amortissement du composite sur l'amortissement de la résine Derakane® 8084 pour différents taux massiques de renfort

Cloisite® 30B dans une matrice Derakane® 8084 augmente légèrement, entre 3 % et 12 %, l'amortissement du composite tandis que l'ajout de sépiolite S9 diminue l'amortissement, entre 4 % et 17 % environ. Similairement à ce qui se produit avec la matrice Momentum™ 411-350, l'augmentation de l'amortissement des composites Derakane® 8084 / Cloisite® 30B pourrait être causée par le fait que les particules de

renfort ne soient pas liées parfaitement à la matrice, provoquant ainsi une dissipation d'énergie à l'interface, ou bien par le fait que la présence des renforts modifie le degré de réticulation de la matrice.

Les composites hybrides possèdent des propriétés équivalentes aux composites Momentum™ 411-350 / Cloisite® 30B ou sépiolite S9, en terme de rigidité. Toutefois, ils présentent un amortissement plus de deux fois supérieur à celui des composites ne contenant pas de phase élastomère. Nous avons vu chap. 11.1 que les propriétés à l'impact de la matrice Momentum™ 411-350 sont dégradées lors de l'ajout de montmorillonite ou de sépiolite, et que la matrice Derakane® 8084 est plus performante que la matrice Momentum™ 411-350 pour cette propriété. Aussi il s'avère intéressant d'étudier les propriétés à l'impact des hybrides Derakane® 8084 / Cloisite® 30B ou sépiolite S9 afin de savoir si ces matériaux sont plus adaptés, en vue d'obtenir de meilleures propriétés à l'impact.

12.3 Propriétés à l'impact des composites hybrides à base d'argiles et contenant une phase élastomère

Les valeurs de la résilience, déterminées par des essais d'impact par chute de masse de type CHARPY entaillé, des composites hybrides matrice Derakane® 8084 / Cloisite® 30B ou de sépiolite Pangel S9, pour différentes fractions massiques de renfort, sont données dans le tableau 12.4 et l'évolution de la résilience, en fonction du taux de renfort, est représentée FIG. 12.4.

Tableau 12.4 – Résilience des formulations Derakane® 8084 + Cloisite® 30B ou sépiolite

Formulation	Résilience (kJ.m ⁻²)	
Der0.00	2,0 ± 0,2	
Der1.25C30B	1,08 ± 0,1	- 45,85 %
Der2.50C30B	1,06 ± 0,1	- 46,91 %
Der3.75C30B	0,92 ± 0,2	- 53,82 %
Der5.00C30B	0,92 ± 0,1	- 53,69 %
Der1.25Sep	1,25 ± 0,1	- 37,32 %
Der2.50Sep	1,08 ± 0,2	- 45,81 %
Der3.75Sep	0,97 ± 0,1	- 51,08 %
Der5.00Sep	0,98 ± 0,1	- 50,78 %
Der6.25Sep	0,81 ± 0,1	- 58,21 %

La résilience des composites hybrides chute dès l'ajout d'un faible taux de renfort. La diminution de la résilience semble d'autant plus importante que le taux de renfort augmente. Cependant, les propriétés à l'impact sont légèrement moins dégradées

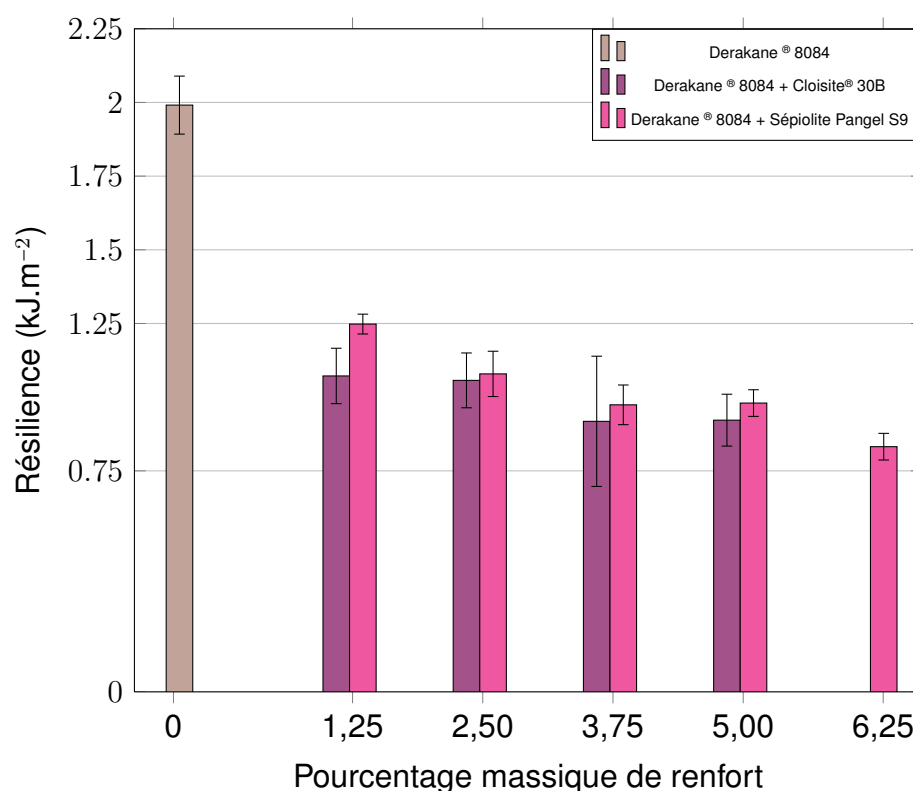


FIGURE 12.4 – Résilience des formulations Derakane® 8084 + Cloisite® 30B ou sépiolite S9

pour les composites hybrides à base de sépiolite S9 que pour les composites à base de MMT. De plus, même si la perte relative de résilience est du même ordre de grandeur (entre 40 % et 60 % selon le taux de renfort), la résilience des composites hybrides est plus élevée que celle des composites sans phase élastomère. Les composites hybrides présentent donc, en terme de rigidité, d'amortissement et de résilience, des propriétés meilleures ou équivalentes à celles des composites ne contenant pas de phase élastomère.

12.4 Utilisation de la modélisation pour évaluer l'efficacité de la fabrication et les performances des composites hybrides

12.4.1 Derakane® 8084 + Cloisite® 30B

La modélisation du module élastique des composites Derakane® 8084 + Cloisite® 30B est effectuée en utilisant le modèle « HALPIN-TSAI 3D » développé dans le chapitre 9 p. 153. Ce modèle est utilisé de la même manière que dans le chapitre 9 : pour déterminer la performance des matériaux composites fabriqués, nous comparons le module de YOUNG obtenu expérimentalement par AME avec le module de YOUNG maximal théorique pour une distribution uniforme des renforts dans les trois dimensions

(obtenu en effectuant la modélisation avec $r_e = r_{e \text{ max } 3D}$, $r_i = 1$ et $r_a = 0$) et avec le module de YOUNG minimal théorique pour une distribution uniforme des renforts dans les trois dimensions (obtenu en effectuant la modélisation avec $r_e = 0$, $r_i = 0$ et $r_a = 1$). La figure 12.5 représente ces trois modules élastiques en fonction du taux de renfort tandis que la comparaison du module élastique expérimental (—*) de nos composites avec le module théorique maximal (—▲) dans le cas d'une distribution uniforme de renforts orientés aléatoirement dans trois directions orthogonales est donnée dans le tableau 12.5. Les résultats obtenus sont très similaires à ceux obtenus pour les composites Momentum™ 411-350 / montmorillonite Cloisite® 30B (cf. TAB. 9.11). Plus le taux de renfort est élevé, plus le module élastique du composite fabriqué s'éloigne du module élastique maximal théorique (cf. TAB. 12.5). Il est donc probable que pour la matrice Derakane® 8084 comme pour la matrice Momentum™ 411-350, l'efficacité de l'intercalation, de l'exfoliation et de la rupture des agglomérats, qui sont les paramètres modifiables participant à la rigidification, est d'autant moins élevée que le taux de renfort augmente.

Tableau 12.5 – Rapport du module élastique expérimental sur le module élastique théorique maximal

Formulation	$\frac{E_c}{E_{\text{max modélisé}}} (\%)$
Der1.25C30B	93,98
Der2.50C30B	90,36
Der3.75C30B	83,98
Der5.00C30B	77,63

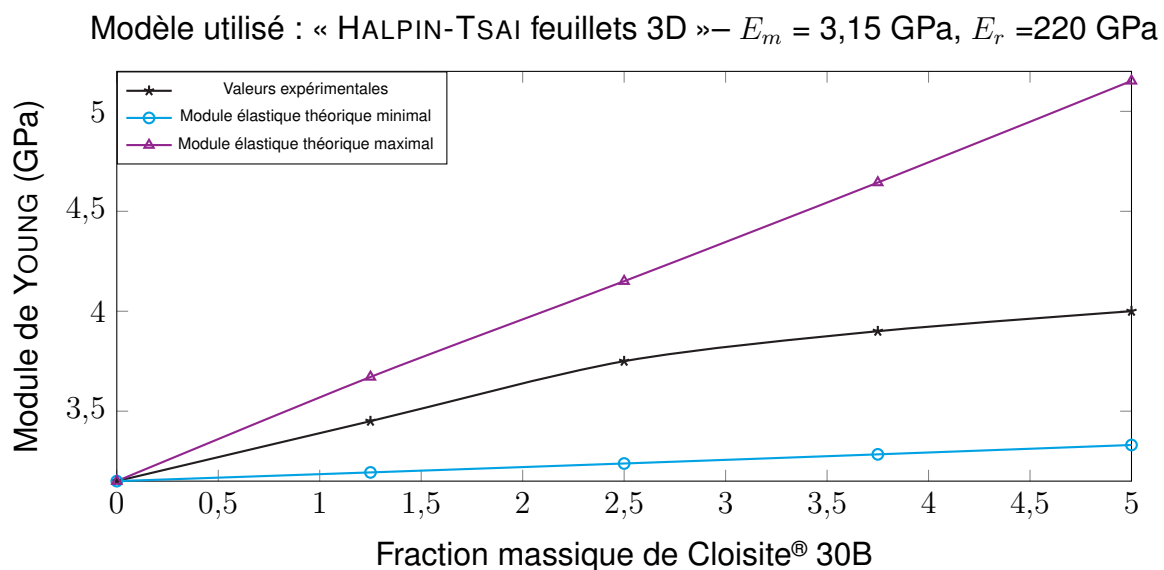


FIGURE 12.5 – Module élastique théorique maximal et minimal pour différentes pour différentes fractions massiques de montmorillonite Cloisite® 30B

De la même façon que dans le chap. 9, l'efficacité du procédé de mise en œuvre des composites Derakane[®] 8084 + Cloisite[®] 30B, hors distribution homogène des renforts, est évaluée en comparant les rapports du module élastique théorique maximal et du module élastique théorique minimal (ce qui correspond, FIG. 12.5 aux courbes \blacktriangle et \bullet) avec les rapports du module élastique expérimental et du module élastique théorique minimal (ce qui correspond, FIG. 12.5 aux courbes \blacktriangle et \bullet).

La rigidification effective R_e (cf. EQ. (9.42)), la rigidification théorique maximale R_{\max} (cf. EQ. (9.43)), apportées par l'exfoliation, l'intercalation, et la rupture des agglomérats, ainsi que l'efficacité Ξ du procédé (cf. EQ. (9.44)) sont donnés dans le tableau 12.6 et représentés FIG. 12.6.

Tableau 12.6 – Rigidification effective maximale théorique et rigidification effective obtenue – Efficacité de l'intercalation, de l'exfoliation et de la rupture des agglomérats

Formulation	R_{\max}	R_e	$\Xi = \frac{R_e}{R_{\max}}$
Der1.25C30B	+ 14,95 %	+ 8,03 %	53,70 %
Der2.50C30B	+ 28,16 %	+ 15,80 %	56,12 %
Der3.75C30B	+ 41,41 %	+ 18,76 %	45,31 %
Der5.00C30B	+ 54,69 %	+ 20,09 %	36,74 %

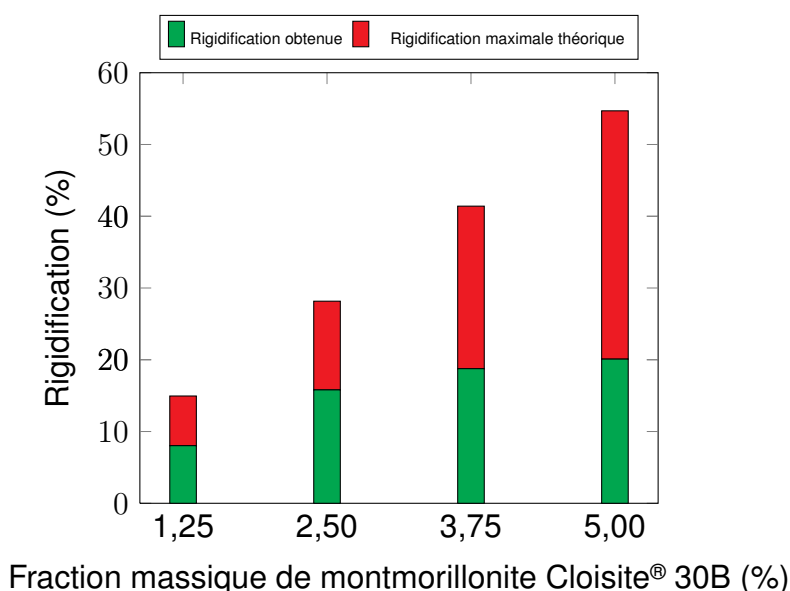


FIGURE 12.6 – Efficacité de l'intercalation, de l'exfoliation et de la rupture des agglomérats — Rigidification effective obtenue et rigidification effective maximale théorique pour les composites Derakane[®] 8084 / montmorillonite Cloisite[®] 30B

Les formulations à faible taux de renfort apparaissent comme les plus performantes, en terme d'efficacité du procédé, car la rigidité effective apportée par le procédé s'élève à plus de 50 % de la rigidification maximale. Au delà de 2,5 % en masse de renfort, la rigidité effective apportée par le procédé n'est plus que de 45 % et 37 % environ

de la rigidification maximale. Comme pour les composites Momentum™ 411-350 / montmorillonite Cloisite® 30B, ces considérations permettent de suggérer que la raison principale expliquant la quasi stagnation du module élastique au delà de 2,5 % en masse de renfort est un manque d'efficacité du procédé de mise en œuvre, ne permettant pas d'atteindre le module élastique maximal théorique.

Le rétrocalcul, à l'aide du modèle « HALPIN-TSAI feuillets 3D », des taux d'exfoliation, d'intercalation et d'agglomérats permettant d'obtenir les modules élastiques expérimentaux peut aider à quantifier les taux d'exfoliation et d'intercalation que peuvent présenter les matériaux composites fabriqués.

Le figure 12.7 représente, pour les différentes formulations, et pour différents taux d'agglomérats, les valeurs des taux d'exfoliation et d'intercalation pour lesquelles le module élastique estimé est identique au module élastique expérimental. Cela permet de comparer facilement les différentes formulations, et ainsi de constater que plus le taux de renfort augmente, plus les valeurs maximales des couples (taux d'exfoliation, taux d'intercalation) possibles baissent. Le module élastique du composite étant d'autant plus élevé que les taux d'intercalation et d'exfoliation sont élevés, ces constatations vont dans le même sens que celles effectuées précédemment (cf. FIG. 12.6).

La figure 12.8 permet, pour chaque formulation, de visualiser plus facilement l'influence du taux d'agglomérat ainsi que la limite théorique $r_{e \max 3D}$ du taux d'exfoliation pour une distribution homogène avec orientation aléatoire dans trois directions orthogonales. Plus le taux d'agglomérat est faible, moins le taux d'exfoliation et d'intercalation doivent être élevés pour que le module élastique modélisé pour le composite soit égal au module élastique expérimental. Par exemple, pour les formulations Der1.25C30B, le taux d'intercalation maximum est de 59 % environ, pour un taux d'agglomérats nul, et de 64 % environ, pour un taux d'agglomérat de 100 %. L'impact du taux d'agglomérats se fait d'autant plus sentir que le taux de renfort est élevé. Ainsi, pour les formulations Der5.00C30B, le taux d'intercalation maximum est de 31 % environ, pour un taux d'agglomérats nul, et de 40 % environ, pour un taux d'agglomérat de 100 %.

Pour la formulation Mom1.25MMT, le taux maximal théorique d'exfoliation $r_{e \max 3D}$ est d'environ 89 %. Or, le degré maximal d'exfoliation permettant d'obtenir un module élastique modélisé identique au module élastique expérimental n'est que de 53 % environ. Il est donc possible d'affirmer que, quels que soient les taux d'intercalation et d'agglomérats effectifs de ce composite, le taux maximal d'exfoliation n'a pas été atteint.

Similairement à ce qui a été fait chap. 9, si on considère que le taux d'exfoliation est de l'ordre de 10 %, ce qui est une hypothèse raisonnable d'après la littérature, alors les plages possibles pour le taux d'intercalation sont données dans le tableau 12.7.

La figure 12.9 et le tableau 12.8 résument les informations obtenues précédemment, et permettent de comparer aisément les performances, en terme d'efficacité du procédé de mise en œuvre, des composites Momentum™ 411-350 / montmorillonite Cloisite® 30B avec celles des composites hybrides Derakane® 8084 / montmorillonite Cloisite® 30B

L'efficacité de l'exfoliation, de l'intercalation, et la rupture des agglomérats est

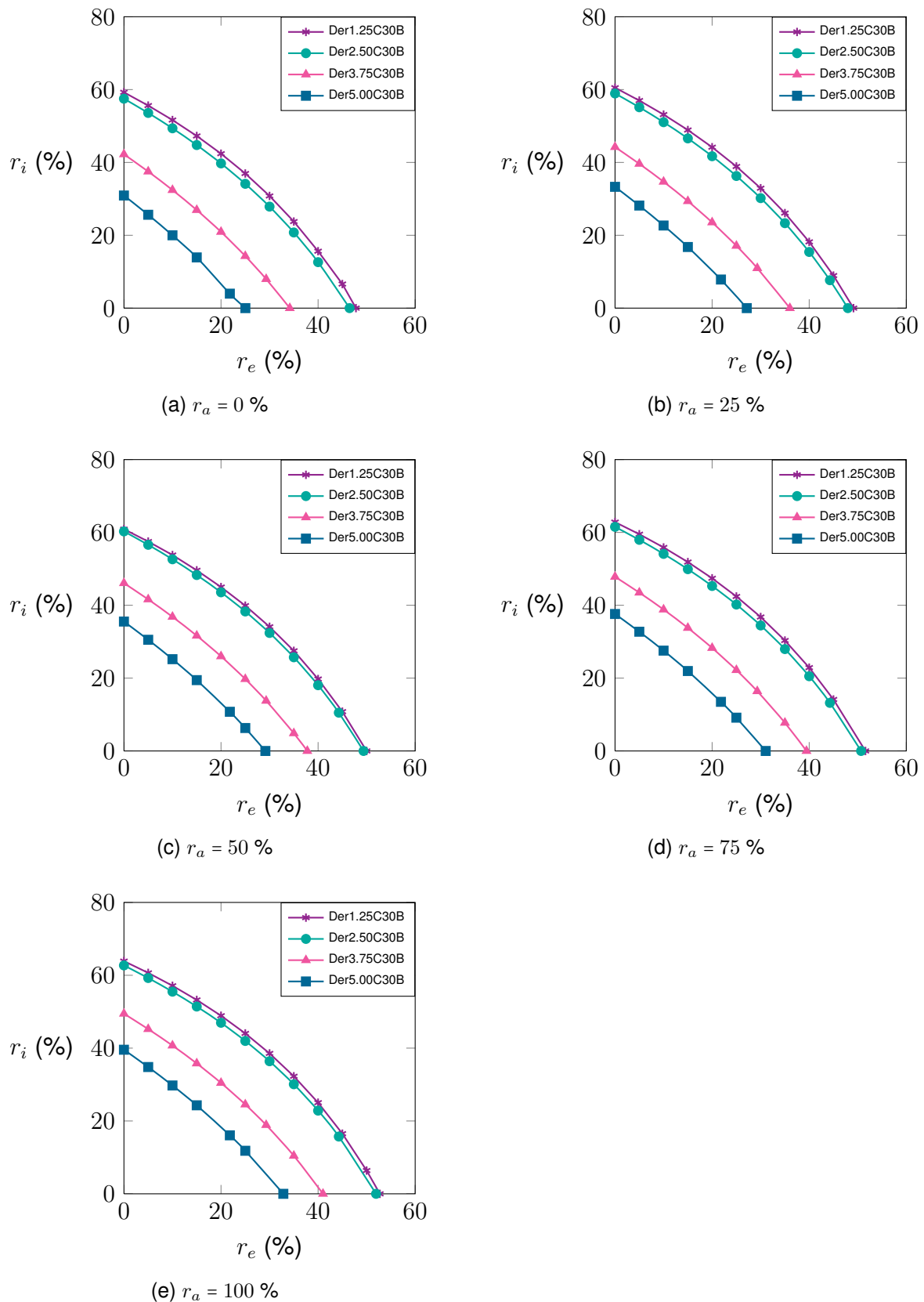


FIGURE 12.7 – Rétrocalcul du taux d'intercalation en fonction du taux d'exfoliation

meilleure pour composites hybrides, à matrice Derakane[®] 8084 que pour les composites à matrice Momentum[™] 411-350, la différence est particulièrement marquée

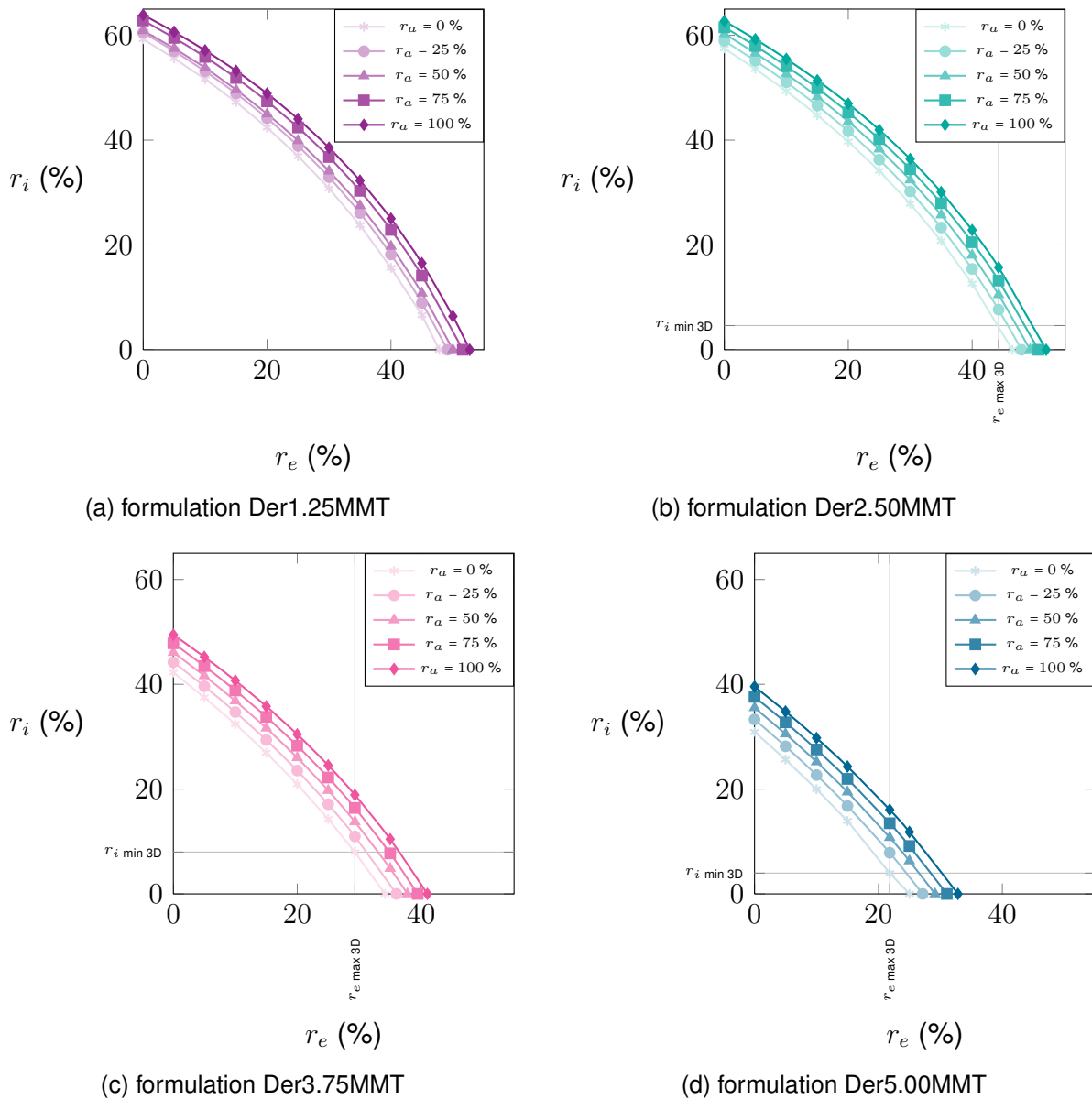


FIGURE 12.8 – Influence du taux d'agglomérat sur le rétrocalcul du taux d'intercalation en fonction du taux d'exfoliation, pour les différentes formulations Derakane[®] 8084 + montmorillonite Cloisite[®] 30B

Tableau 12.7 – Composites Derakane[®] 8084 + montmorillonite Cloisite[®] 30B – Plages possibles du taux d'intercalation, pour un taux d'exfoliation de 10 %

Formulation	r_i
Der1.25C30B	51 % – 57 %
Der2.50C30B	49 % – 56 %.
Der3.75C30B	32 % – 41 %.
Der5.00C30B	20 % – 30 %.

12.4. Utilisation de la modélisation pour évaluer l'efficacité de la fabrication et les performances des composites hybrides

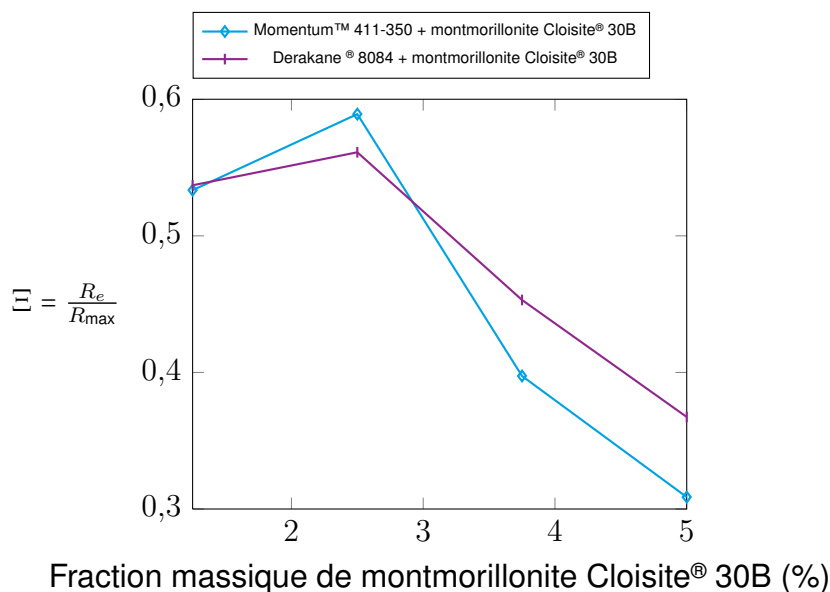


FIGURE 12.9 – Efficacité Ξ du procédé d'exfoliation, d'intercalation et de la rupture des agglomérats, pour les composites chargés de montmorillonite Cloisite® 30B

Tableau 12.8 – Comparaison des plages possibles pour les taux d'intercalation et d'exfoliation pour les composites chargés de montmorillonite Cloisite® 30B

Formulation	r_e max 3D	r_e possibles (%)	r_i possibles (%)
Mom1.25C30B	89,2	0 – 52,4	0 – 63,2
Der1.25C30B		0 – 52,7	0 – 63,9
Mom2.50C30B	44,3	0 – 54,7	0 – 65,6
Der2.50C30B		0 – 51,9	0 – 62,7
Mom3.75C30B	29,3	0 – 36,0	0 – 43,2
Der3.75C30B		0 – 41,0	0 – 49,5
Mom5.00C30B	21,8	0 – 27,6	0 – 33,1
Der5.00C30B		0 – 32,8	0 – 39,6

pour les taux de renfort les plus élevés. La formulation à 2,5 % en masse de **MMT** fait exception. Cependant, la différence d'efficacité du procédé de mise en œuvre n'est pas vraiment significative : les composites de formulation Mom2.5C30B atteignent 91 % (TAB. 9.11) du module élastique maximal pour cette formulation, ce qui correspond à une performance de 59 % environ du procédé, tandis que les composites de formulation Der2.50C30B atteignent 90 % (TAB. 12.11) du module élastique maximal pour cette formulation, ce qui correspond à une performance de 56 % (TAB. 12.9) environ du procédé. Au final, étant donné la différence de rigidité des matrices vierges, ces deux formulations se trouvent présenter la même rigidité. Il est fortement probable que le procédé de préparation des suspensions, mis au point pour la résine Momentum™

411-350, puisse être amélioré pour la Derakane[®] 8084, au moins pour la formulation à 2,5 % en masse.

Les composites hybrides Derakane[®] 8084 / montmorillonite Cloisite[®] 30B apparaissent globalement comme plus performants que les composites à matrice Momentum[™] 411-350. Nous allons maintenant voir s'il en est de même pour les composites hybrides Derakane[®] 8084 / sépiolite S9.

12.4.2 Derakane[®] 8084 +sépiolite Pangel S9

Les performances des composites Derakane[®] 8084 / sépiolite S9 sont évaluées similairement à ce qui a été fait chap. 10 avec la matrice Momentum[™] 411-350, en utilisant le modèle « HALPIN-TSAI fibres 3D » adapté à nos composites. La figure 12.10 représente le module de YOUNG expérimental et les modules de YOUNG modélisés en faisant varier le facteur de forme de la sépiolite, pour une valeur du module élastique de la sépiolite de 200 GPa.

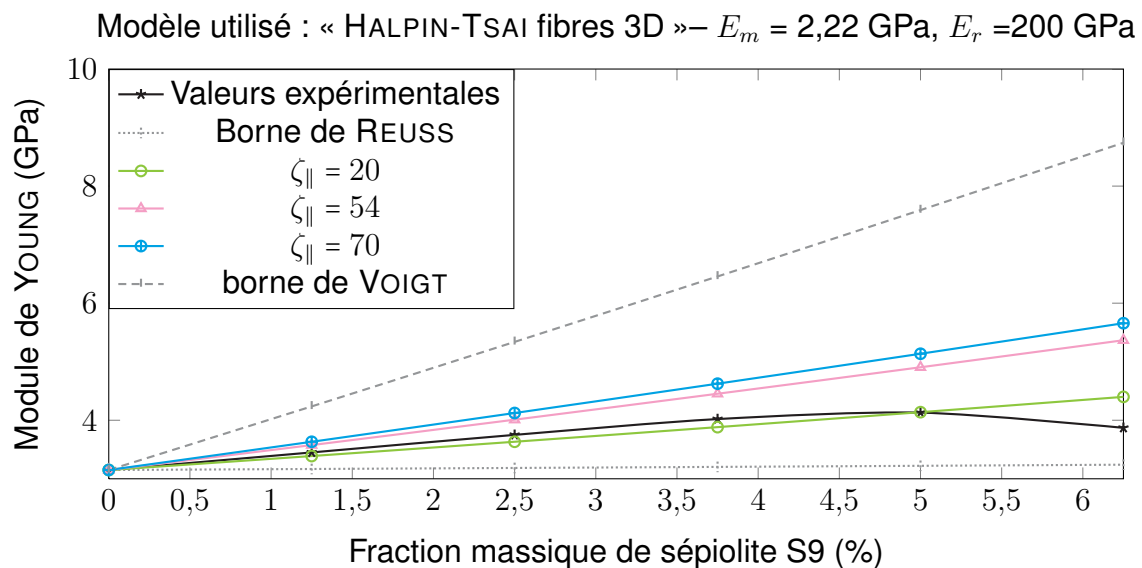


FIGURE 12.10 – Module de YOUNG expérimental, et modélisé, des composites Derakane[®] 8084 + sépiolite Pangel S9 pour différentes fractions massiques de renfort

D'après cette figure, en comparant les valeurs expérimentales avec les valeurs modélisées du module de YOUNG du composite, il apparaît que le paramètre $\zeta_{||}$ s'approche davantage de 20 que de 54. Il est possible d'obtenir par rétrocalcul les valeurs de $\zeta_{||}$ pour lesquelles le module élastique modélisé avec le modèle « HALPIN-TSAI fibres 3D » pour le composite est égal au module élastique expérimental du composite. Les valeurs rétrocalculées du facteur de forme $\frac{L}{d}$ ($=\frac{\zeta_{||}}{2}$) de la sépiolite, dans les composites Derakane[®] 8084 / sépiolite Pangel S9, sont résumées dans le tableau 12.9. Selon le taux de renfort, le facteur de forme varie entre 5 et 15. Le nombre moyen \bar{N} d'aiguilles de sépiolite par faisceau, en fonction du taux de renfort, est donné dans le tableau 12.10. En comparant ces valeurs avec celles obtenues avec la Momentum[™] 411-350 comme

Tableau 12.9 – Rétrocalcul du facteur de forme des composites Derakane[®] 8084 + sépiolite S9 à partir du modèle de HALPIN-TSAI « fibres 3D », pour différentes fractions massiques de renfort

Formulation	Rétrocalcul ¹ de $\frac{L}{d}$
Der125Sep	14,70
Der250Sep	14,45
Der375Sep	13,45
Der500Sep	10,25
Der625Sep	4,75

¹ Modèle utilisé : « HALPIN-TSAI fibres 3D » – $E_m = 3,15$ GPa – $E_r = 200$ GPa

matrice (cf. TAB. 10.8), nous constatons que les résultats sont très proches, la différence la plus marquée étant pour les formulations à 6,25 % en masse de sépiolite.

Tableau 12.10 – Estimation du nombre moyen \bar{N} d'aiguilles de sépiolite par faisceau, en fonction du taux de renfort

Formulation	Facteur de forme $\frac{L}{d}$	\bar{N} ^b
Der125Sep	14,70	1,8
Der250Sep	14,45	1,9
Der375Sep	13,45	2
Der500Sep	10,25	2,6
Der625Sep	4,75	5,7

^b Modèle utilisé : « HALPIN-TSAI fibres 3D » – $E_m=3,15$ GPa – $E_r=200$ GPa

Le nombre moyen \bar{N} d'aiguilles par faisceau est, pour toutes les taux de renfort testés, supérieur à 1, c'est à dire que pour les composites hybrides, la séparation complète des aiguilles de sépiolite n'est pas plus obtenue que pour les composites sans phase élastomère. En faisant les mêmes trois hypothèses que dans le chap. 10, concernant la fraction volumique d'aiguilles de sépiolite individualisées, le module élastique théorique correspondant à ces trois hypothèses peut être comparé au module élastique expérimental obtenu par AME (cf. FIG. 12.11).

Le module élastique modélisé selon les hypothèses 1 et 3 sont identiques aux faibles taux de renforts, et restent très proches jusqu'à 6,25 % en masse de renfort. Et de nouveau, le module élastique modélisé selon l'hypothèse 2, beaucoup plus restrictive, est le plus proche du module élastique expérimental.

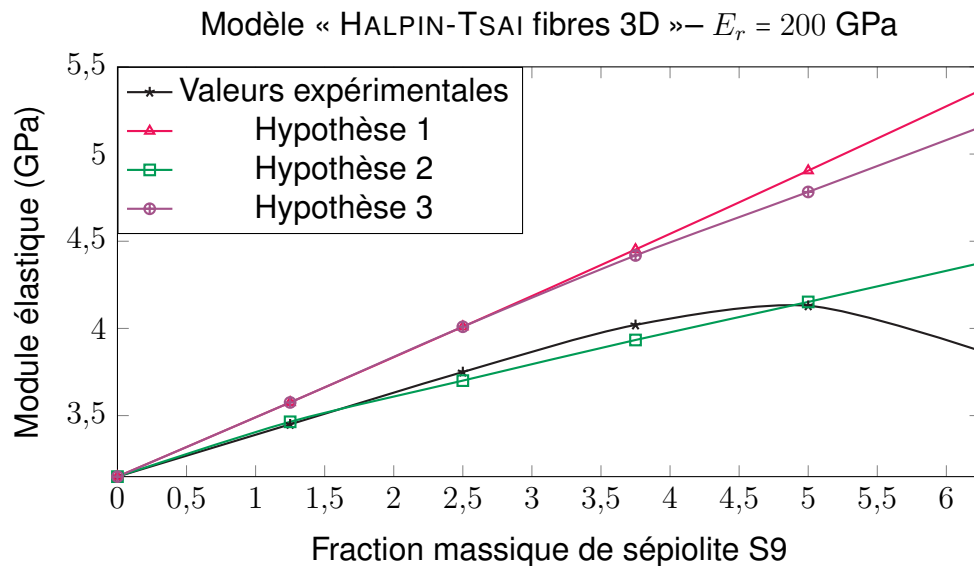


FIGURE 12.11 – Modules élastiques expérimental et maximum théorique selon trois hypothèses

Le nombre moyen d'aiguilles par faisceaux, calculé par rétrocalcul pour nos matériaux composites (cf. TAB. 10.8) est compris entre les nombres moyens d'aiguilles par faisceau calculés selon les hypothèses 2 et 3. Par rapport à l'hypothèse 2, la plus restrictive, le procédé de préparation de nos composites apparaît comme très performante, sauf pour le taux de renfort le plus élevé. Par contre, si l'on considère que l'hypothèse 3 s'approche davantage de la réalité, alors la séparation des aiguilles pourrait être améliorée, par un traitement de surface de la sépiolite par exemple. Cependant, en terme de rigidité, nos composites présentent de bonnes performances. Le tableau 12.11, où sont calculés les rapports des modules élastiques expérimental et maximal modélisé selon chacune des hypothèses, résume les performances de chaque formulation. Les conclusions concernant les composites hybrides Derakane® 8084 + sépiolite S9 sont les mêmes que pour les composites ne contenant pas de phase élastomère : par rapport à l'hypothèse 2, la plus restrictive, le procédé de préparation de nos composites apparaît comme très performant, sauf pour le taux de renfort le plus élevé et si l'on considère que l'hypothèse 3 s'approche davantage de la réalité, alors la séparation des aiguilles pourrait être améliorée.

En comparant les performances des composites à matrice TD chargée de sépiolite S9 en terme de rigidification (cf. TAB. 10.11 et 12.11), les composites hybrides apparaissent comme légèrement moins performants. Cependant, étant donné qu'ils présentent une résilience et un amortissement améliorés, ces formulations hybrides apparaissent avantageuses.

Il est intéressant de constater que les composites hybrides présentent globalement de meilleures propriétés que les composites non hybrides, en terme de propriétés à l'impact et d'amortissement, grâce à la présence de la phase élastomère, mais qu'en terme de rigidification, seuls les hybrides contenant de la montmorillonite sont plus performants que les composites à base de Momentum™ 411-350, ceux contenant de la

Tableau 12.11 – Rapport du module élastique expérimental sur les modules élastiques théoriques selon les hypothèses 1, 2 et 3

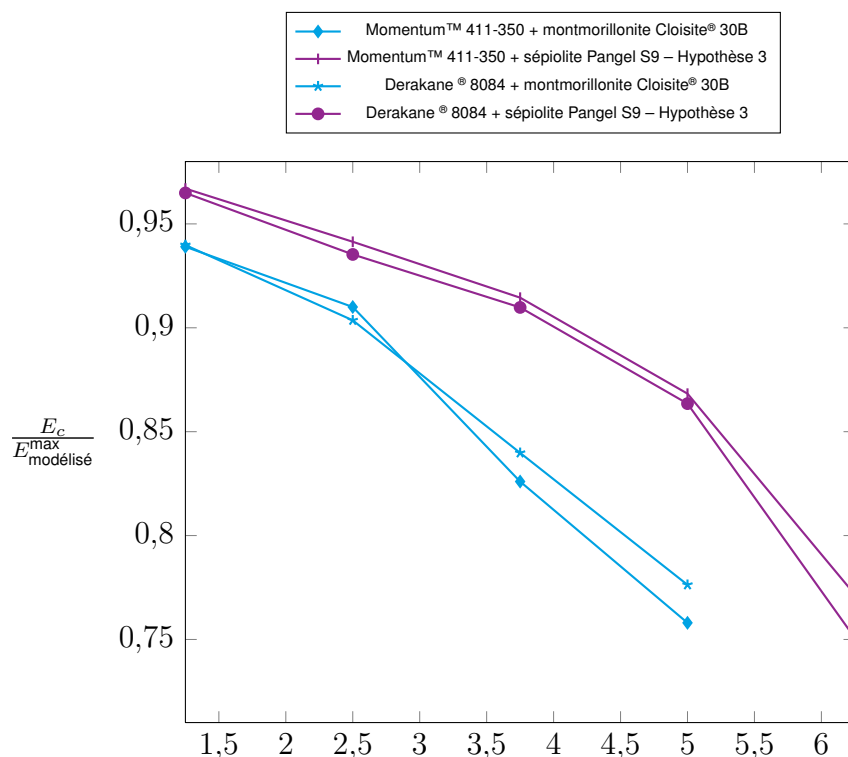
Formulation	$\frac{E_c}{E_1^{\max}}$ (%)	$\frac{E_c}{E_2^{\max}}$ (%)	$\frac{E_c}{E_3^{\max}}$ (%)
Der1.25S9	96,49	99,58	96,49
Der2.50S9	93,53	101,33	93,53
Der3.75S9	90,28	102,19	90,98
Der5.00S9	84,20	99,47	86,35
Der6.25S9	72,11	88,45	75,07

sépiolite présentant des performances légèrement moins bonnes. Nous n'avons pas pris en compte la présence d'une phase élastomère dans les modèles d'homogénéisation utilisés pour les composites hybrides. De plus, nous n'avons pas étudié l'impact de la présence de renforts de type MMT ou sépiolite sur le procédé de séparation de phase et nous ne disposons pas d'informations sur les interactions possibles entre la phase élastomère et les renforts de montmorillonite ou de sépiolite. Il conviendrait donc, afin d'expliquer les différences de résultats entre la MMT et la sépiolite selon le type de matrice, d'examiner ces différents points.

12.5 Conclusion

Ce chapitre avait pour but d'étudier les propriétés visco-élastiques et les propriétés à l'impact des matériaux hybrides à matrice TD contenant une phase élastomère et renforcée de montmorillonite Cloisite® 30B ou de sépiolite Pangel S9, afin de déterminer si les hybrides sont avantageux par rapport aux matériaux composites étudiés précédemment (chap. 9 et 10). Nous avons constaté que les composites hybrides possèdent des propriétés équivalentes aux composites Momentum™ 411-350 / Cloisite® 30B ou sépiolite S9, en terme de rigidité mais qu'ils présentent l'avantage d'afficher un amortissement plus de deux fois supérieur à celui des composites ne contenant pas de phase élastomère. De plus, la résilience des composites hybrides est supérieure à celle des composites sans phase élastomère. L'utilisation de modèles d'homogénéisation adaptés a permis d'évaluer à la fois les performances des matériaux, et les performances du procédé de mise en oeuvre. La figure 12.12 résume, pour tous les composites étudiés, les rapports des rigidités expérimentales sur les rigidités théoriques modélisées¹. La rigidification apparaît comme plus efficace avec la matrice Derakane® 8084 qu'avec la matrice Momentum™ 411-350. Ces constatations confirment le fait que les aiguilles de sépiolite sont plus facilement individualisées que les feuillets de montmorillonite ne sont exfoliés. En comparant, pour les deux matrices TD et les deux types de renfort

1. Dans le cas où le renfort concerné est la sépiolite, la rigidité théorique maximale est calculée en utilisant l'hypothèse 3 (cf. chap. 10).



Fraction massique de renfort (%) (montmorillonite Cloisite® 30B ou sépiolite Pangel S9)

FIGURE 12.12 – Rapport de la rigidité obtenue sur la rigidité théorique maximale pour tous les composites étudiés

étudiés, les performances du procédé de mise en œuvre, nous constatons que pour la montmorillonite, l'efficacité du procédé, en terme de rupture des agglomérats, d'intercalation et d'exfoliation des feuillets, est généralement meilleure avec la matrice Derakane® 8084 qu'avec la matrice Momentum™ 411-350. Et que pour la sépiolite, l'efficacité du procédé, en terme d'individualisation des aiguilles, est légèrement moins bonne avec la matrice Derakane® 8084 qu'avec la matrice Momentum™ 411-350. Nous n'avons pas pris en compte, dans les modèles d'homogénéisation utilisés, d'éventuelles interactions entre la phase élastomère et les particules de renfort. Cela peut être un prolongement intéressant de ce travail, car cette question ouvre des perspectives de recherche fondamentale.

Les propriétés viscoélastiques et les propriétés à l'impact des formulations sélectionnées dans le cadre de cette étude étant maintenant connues, des matériaux composites renforcés de fibre de verre peuvent être fabriqués à partir des compositions les plus intéressantes.

Chapitre 13

Prototypes renforcés de fibres de verre

Sommaire

13.1 Formulations utilisées pour la fabrication de prototypes . . .	231
13.2 Propriétés à l'impact des composites renforcés de fibres de verre	232
13.3 Propriétés viscoélastiques	236
13.4 Modélisation	237
13.4.1 Hypothèses	237
13.4.2 Modèle « HALPIN-TSAI fibres 2D »	238
13.5 Performances des matériaux composite renforcés de fibres de verre	241
13.6 Conclusion	243

L'objectif de ce chapitre est d'étudier la façon dont les modifications des propriétés mécaniques des matrices **TD** chargées de montmorillonite ou de sépiolite contribuent aux performances de composites renforcés de fibres de verre. Les propriétés viscoélastiques et les propriétés à l'impact des prototypes renforcés de fibres de verre, préparés à partir des formulations les plus intéressantes parmi celles étudiées, sont présentées dans ce chapitre. De plus, un modèle d'homogénéisation, basé sur le modèle de HALPIN-TSAI, est utilisé pour estimer la rigidité des composites renforcés de fibre de verre.

13.1 Formulations utilisées pour la fabrication de prototypes

Les formulations retenues pour la fabrication de prototypes renforcés de fibres de verre incluent chacune des résines vierges, afin d'avoir des valeurs seuils auxquelles comparer les propriétés des formulations intéressantes, les formulations à 5 % en masse de renfort, pour lesquelles la rigidité des matrices chargées s'est avérée la

plus élevée, et les formulations intermédiaires à 2,5 % en masse de renfort, qui sont généralement celles présentant les meilleures performances, en terme de rigidification obtenue par rapport à la rigidification maximale théorique. De plus, nous avons eu l'opportunité et les quantités de matières nécessaires pour fabriquer les prototypes correspondants aux formulations à 3,75 % en masse de sépiolite. Nous avons aussi étudié les composites commercialisés par l'entreprise STIRAM, également renforcés de fibres de verre, à base de résine Enydyne® H 68372 TA non chargée, et fabriqués par projection simultanée.

13.2 Propriétés à l'impact des composites renforcés de fibres de verre

Les propriétés à l'impact des prototypes renforcés de fibres de verre ont été déterminées par des essais de choc multiaxial instrumenté et CHARPY entaillé instrumenté (cf. sect. 7.4.3 p. 127), sur un minimum d'une quinzaine d'éprouvettes découpées dans des plaques réalisées par projection simultanée. Les résiliences obtenues sont listées dans le tableau 13.1 et représentées FIG. 13.1. Pour rappel, la désignation des différents composites fabriqués est donnée dans l'annexe B.

Tableau 13.1 – Résilience des différents prototypes renforcés de fibres de verre

N°	Formulation	Résilience (kJ.m ⁻²)
1	Eny0.00-FGRC-PS	82 ± 19
2	Mom0.00-FGRC-PS	80 ± 19
3	Mom2.50C30B-FGRC-PS	73 ± 21
4	Mom5.00C30B-FGRC-PS	68 ± 18
5	Mom2.50S9-FGRC-PS	77 ± 16
6	Mom3.75S9-FGRC-PS	74 ± 15
7	Mom5.00S9-FGRC-PS	71 ± 19
8	Der000-FGRC-PS	99 ± 17
9	Der2.50C30B-FGRC-PS	91 ± 22
10	Der5.00C30B-FGRC-PS	87 ± 20
11	Der2.50S9p-FGRC-PS	95 ± 14
12	Der3.75S9p-FGRC-PS	92 ± 15
13	Der5.00S9-FGRC-PS	89 ± 16

Du fait du procédé de mise en œuvre des composites, la fraction volumique de fibres de verre n'est pas exactement la même pour chaque prototype. Aussi, dans le but de pouvoir comparer les différentes formulations de composites renforcés de fibres de verre, nous avons calculé, à partir de leur masse volumique, la fraction volumique

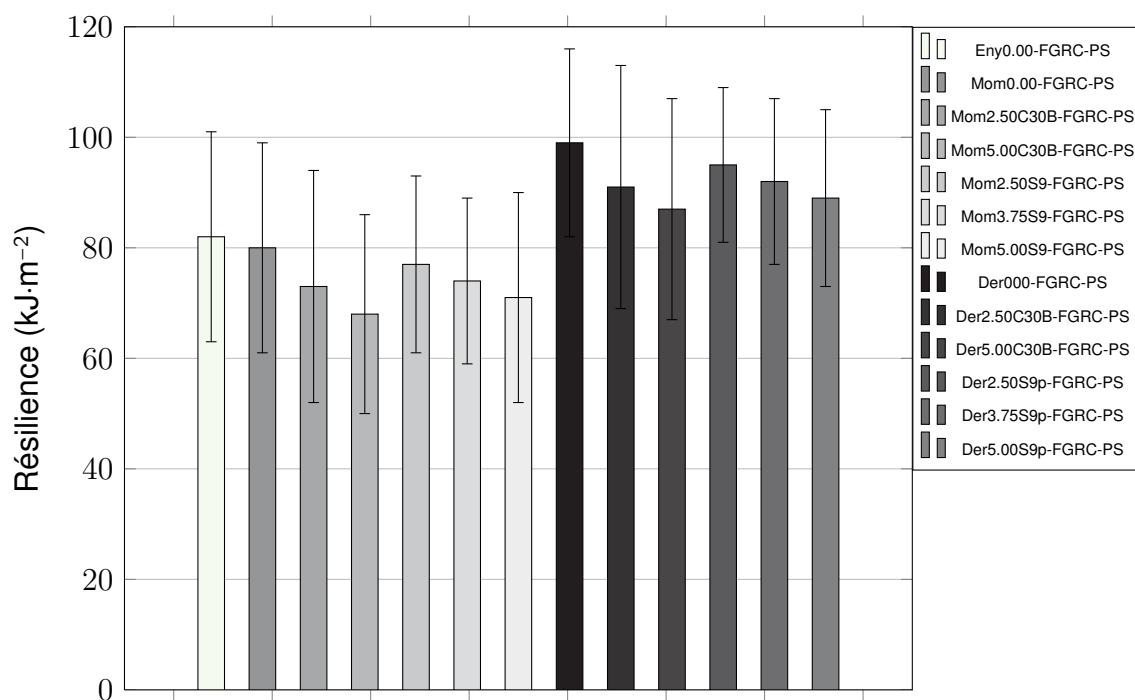


FIGURE 13.1 – Résilience des prototypes renforcés de fibres de verre

moyenne de fibres de verre pour chaque renfort. La masse volumique d'un composite renforcé de fibres de verre, ρ_c , s'exprime en fonction de la masse volumique du verre, ρ_v , de la fraction volumique de verre, ϕ_v , et de la masse volumique de la matrice équivalente, chargée de particules de renforts, ρ_{me} :

$$\rho_c = \phi_v \rho_v + (1 - \phi_v) \rho_{me} \quad (13.1)$$

soit

$$\phi_v = \frac{\rho_c - \rho_{me}}{\rho_v - \rho_{me}} \quad (13.2)$$

Le tableau 13.2 liste les masses volumiques des composites renforcés de fibres de verre, mesurées au pycnomètre à hélium, et la fraction volumique de fibre de verre calculée à partir de l'équation (13.2). La fraction volumique de fibre est de l'ordre de 23 %.

Pour comparer les formulations entre elles, nous avons calculé, pour les prototypes fabriqués par projection simultanée, le rapport de la résilience sur la fraction volumique de fibres de verre (cf.FIG. 13.2).

Le prototype renforcé de fibres de verre, réalisé à base de résine Momentum™ 411-350 non chargée, présente un rapport résilience sur fraction volumique de fibres de verre équivalent à celui du composite commercialisé par l'entreprise STIRAM, à base de résine Enydyne® H 68372 TA non chargée. L'ajout de particules de montmorillonite ou de sépiolite à la résine Momentum™ 411-350 semble mener à une baisse de ce rapport résilience sur fraction volumique de fibres de verre. Les prototypes fabriqués à partir de la résine Derakane® 8084 vierge présentent un rapport résilience sur fraction volumique de fibres de verre dont la valeur moyenne est supérieure d'environ 20 %

Tableau 13.2 – Masses volumiques des prototypes et fractions volumiques de fibres de verre dans les prototypes

N°	Formulation	ρ_c (kg·m ⁻³)	ϕ_v (%)
1	Eny0.00-FGRC-PS	1472,2	22,8
2	Momentum0.00-FGRC-PS	1471,7	22,6
3	Momentum2.50C30B-FGRC-PS	1496,6	23,0
4	Momentum5.00C30B-FGRC-PS	1501,3	23,01
5	Momentum2.50S9-FGRC-PS	1487,7	22,9
6	Momentum3.75S9-FGRC-PS	1500,2	23,4
7	Momentum5.00S9-FGRC-PS	1499,4	22,8
8	Derakane0.00-FGRC-PS	1469,5	22,6
9	Derakane2.50C30B-FGRC-PS	1487,2	22,9
10	Derakane5.00C30B-FGRC-PS	1501,2	23,0
11	Derakane2.50S9-FGRC-PS	1489,0	22,9
12	Derakane3.75S9-FGRC-PS	1497,4	23,2
13	Derakane5.00S9-FGRC-PS	1503,6	23,1

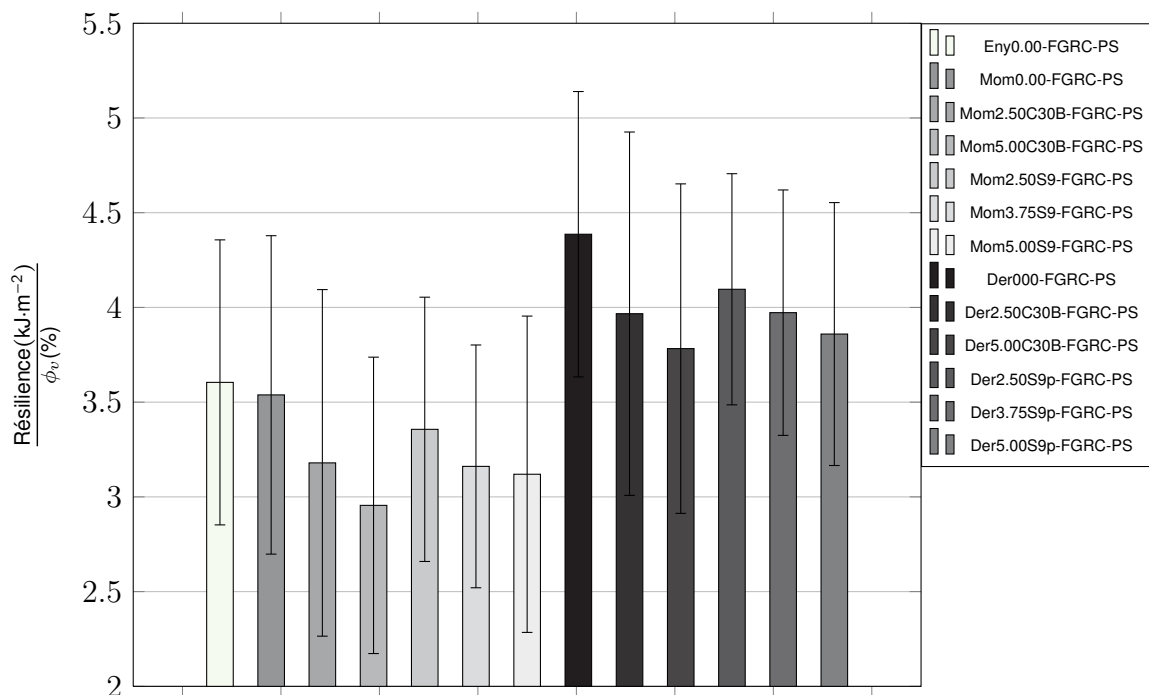


FIGURE 13.2 – Rapport de la résilience des prototypes renforcés de fibres de verre sur la fraction volumique de fibres de verre

à celui du composite commercialisé. Ce rapport semble diminuer lors de l'ajout, à la résine Derakane[®] 8084, de particules de montmorillonite ou de sépiolite. Cependant, les écarts-type sont tels qu'il convient de vérifier si les valeurs du rapport résilience sur fraction volumique de fibres de verre sont statistiquement différentes pour les différentes

formulations testées. Pour cela, nous utilisons le test de STUDENT, dont les résultats sont présentés dans le tableau 13.3. Les résultats du test de STUDENT permettent de

Tableau 13.3 – Utilisation du test de STUDENT pour déterminer si la différence, entre les différentes formulations, du rapport de la valeur moyenne de la résilience sur le taux de fibres de verre est significative

<div> <p>✗ = pas de différence significative des valeurs moyennes</p> <p>✓ = différence significative des valeurs moyennes</p> <p>Les N^{os} correspondent aux formulations indiquées dans les tableaux 13.1 et 13.2</p> </div>													
	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
1	✗	✗	✓	✗	✗	✓	✗	✗	✗	✓	✗	✗	✗
2	✗	✗	✓	✗	✗	✓	✗	✗	✗	✓	✗	✗	
3	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✗	✗	✗	✗	✗		
4	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✗	✗	✗	✗			
5	✓	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✗	✗				
6	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✗	✗					
7	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✗						
8	✗	✗	✗	✓	✗	✗							
9	✗	✗	✗	✗	✗								
10	✗	✗	✗	✗									
11	✗	✗	✗										
12	✗	✗											
13	✗												

confirmer ou d'infirmer la lecture intuitive des résultats concernant le rapport résilience sur fraction volumique (cf. FIG. 13.2). Le remplacement de la résine Enydyne® H 68372 TA par de la résine Momentum™ 411-350 ne modifie pas de façon significative la résilience rapportée à la fraction volumique de fibres de verre. De plus, La lecture intuitive d'une diminution du rapport résilience sur fraction volumique de fibres de verre pour les prototypes à base de résine Momentum™ 411-350 contenant des particules de montmorillonite ou de sépiolite n'est significative que pour la formulation Momentum5.00C30B-FGRC-PS. De la même manière, par rapport au composite renforcé de fibre de verre actuellement utilisé par l'entreprise STIRAM, l'augmentation du rapport résilience sur fraction volumique de fibres de verre n'est significative que pour les prototypes Derakane0.00-FGRC-PS et Derakane2.50S9-FGRC-PS. Nous retrouvons, transposées aux composites renforcés de fibres de verre, les tendances constatées sur les composites matrice TD / montmorillonite ou sépiolite. Cependant, celles-ci sont moins marquées. Compte-tenu des écarts-type, en rapportant la résilience à la fraction

volumique de fibres de verre, les propriétés à l'impact apparaissent relativement peu influencées par l'ajout de nanocharges et par la présence d'une phase élastomère.

13.3 Propriétés viscoélastiques

Les propriétés viscoélastiques des composites renforcés de fibres de verre, déterminées par AME, sont listées dans le tableau 13.4.

Tableau 13.4 – Propriétés viscoélastiques des composites renforcés de fibres de verre

Formulation	Module élastique (GPa)	Amortissement (%)
Eny0.00-FGRC-PS	10,33 ± 0,1	0,50
Momentum0.00-FGRC-PS	10,1 ± 0,1	0,51 ± 0,05
Momentum2.50C30B-FGRC-PS	11,2 ± 0,1	0,56 ± 0,05
Momentum5.00C30B-FGRC-PS	11,3 ± 0,1	0,63 ± 0,05
Momentum2.50S9-FGRC-PS	11,2 ± 0,1	0,50 ± 0,05
Momentum3.75S9-FGRC-PS	11,6 ± 0,1	0,51 ± 0,05
Momentum5.00S9-FGRC-PS	11,7 ± 0,1	0,51 ± 0,05
Derakane0.00-FGRC-PS	10,1 ± 0,1	0,81 ± 0,1
Derakane2.50C30B-FGRC-PS	11,0 ± 0,1	0,85 ± 0,1
Derakane5.00C30B-FGRC-PS	11,4 ± 0,1	0,89 ± 0,1
Derakane2.50S9-FGRC-PS	11,1 ± 0,1	0,76 ± 0,1
Derakane3.75S9-FGRC-PS	11,4 ± 0,1	0,73 ± 0,1
Derakane5.00S9-FGRC-PS	11,7 ± 0,1	0,71 ± 0,1

Pour comparer les formulations entre elles, nous avons calculé, pour les prototypes fabriqués par projection simultanée, le rapport du module élastique sur la fraction volumique de fibres de verre (cf.FIG. 13.3), et le rapport de l'amortissement modal sur la fraction volumique de fibres de verre (cf.FIG. 13.4).

Les prototypes à base de résines Enydyne® H 68372 TA, Momentum™ 411-350 ou Derakane® 8084 non chargées présentent un rapport module élastique sur fraction volumique de fibre de verre équivalent, ce qui est un résultat attendu, étant donné que ces trois matrices ont un module élastique du même ordre de grandeur (3,30 GPa, 3,22 GPa et 3,15 GPa respectivement). Les prototypes pour lesquels la matrice est chargée de montmorillonite ou de sépiolite présentent un rapport module élastique sur fraction volumique de fibre de verre plus élevé que les prototypes basés sur les résines vierges. Et les prototypes à base de Derakane® 8084 affichent un rapport amortissement modal sur fraction volumique de fibres de verre beaucoup plus élevé que celui des prototypes à base de Momentum™ 411-350 ou d'Enydyne® H 68372 TA. De nouveau, nous obtenons, pour les composites renforcés de fibres de verre, les mêmes

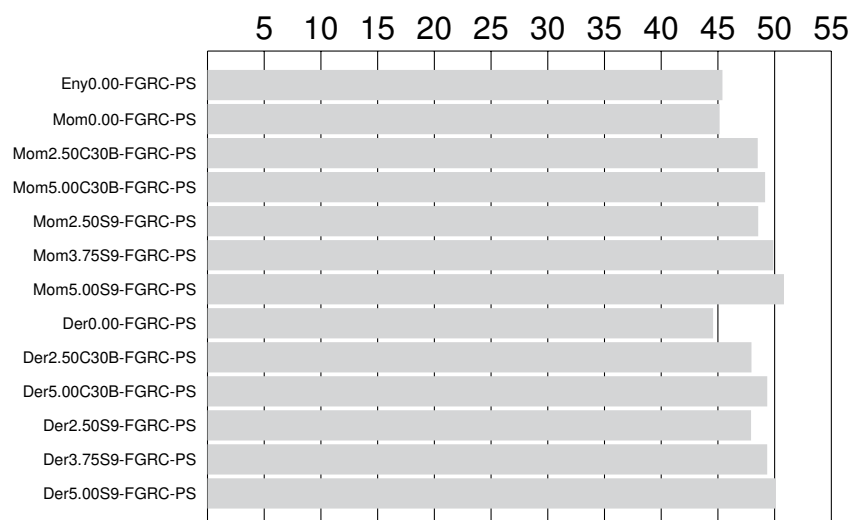


FIGURE 13.3 – Rapport du module élastique (en GPa) sur la fraction volumique de fibres de verre

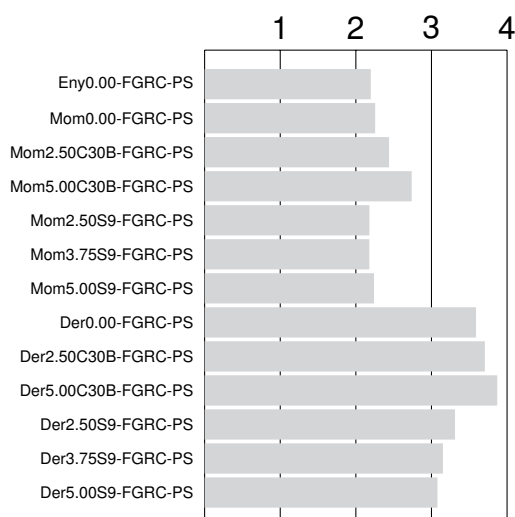


FIGURE 13.4 – Rapport de l'amortissement (en %) sur la fraction volumique de fibres de verre

tendances que celles constatées sur les composites matrice TD / montmorillonite ou sépiolite.

13.4 Modélisation

13.4.1 Hypothèses

Les composites renforcés de fibres de verre présentés ici sont préparés par projection simultanée (cf. sect. 7.2.2 p. 109), procédé de fabrication qui produit des matériaux dans lesquels les fibres de verre sont orientées aléatoirement dans un plan. Nous faisons l'hypothèse que les fibres de verre (FIG. 13.5) sont des cylindres de longueur moyenne L et de diamètre moyen d .

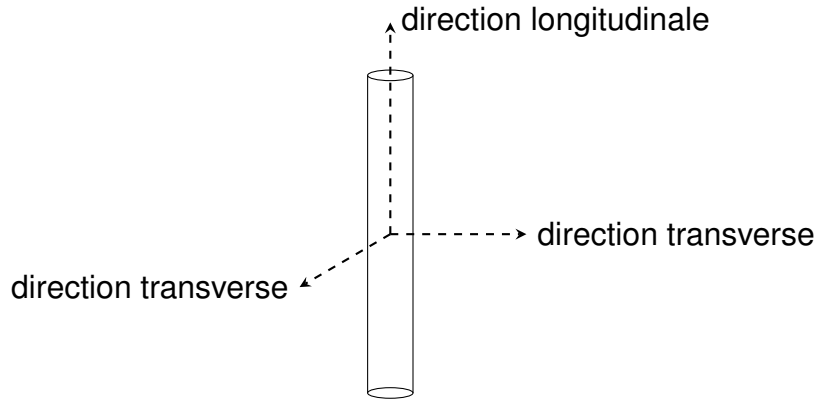


FIGURE 13.5 – Représentation schématique d'une fibre de verre – Hypothèse : une fibre de verre est un cylindre de Longueur L et de diamètre d

L'orientation des fibres peut être visualisée sur micrographies réalisées lors d'un essai de traction sous microscope électronique à balayage (FIG. 13.6).

Une fibre unitaire a un diamètre de l'ordre de $13\ \mu\text{m}$, et une longueur comprise entre 25 et 40 mm, ce qui correspond à une facteur de forme de l'ordre de 192 – 308.

Un modèle d'homogénéisation basé sur le modèle de HALPIN-TSAI a été utilisé afin d'estimer les rigidités des composites renforcés de fibres de verre, préparés à partir des formulations étudiées dans le cadre de cette étude.

13.4.2 Modèle « HALPIN-TSAI fibres 2D »

Le module élastique de composites renforcés de fibres de verre distribuées aléatoirement dans 2 dimensions orthogonales est calculé à partir des modules élastiques transverse et longitudinal, en utilisant la procédure de calcul introduite par HALPIN et PAGANO [200] et reprise dans les ouvrages sur les matériaux composites [192, 201] :

$$E_c = \frac{3}{8}E_{c\parallel} + \frac{5}{8}E_{c\perp} \quad (13.3)$$

où E_{\parallel} , le module élastique longitudinal du composite, est donné par l'équation (13.4) tandis que E_{\perp} , le module élastique transverse du composite, est donné par l'équation (13.7).

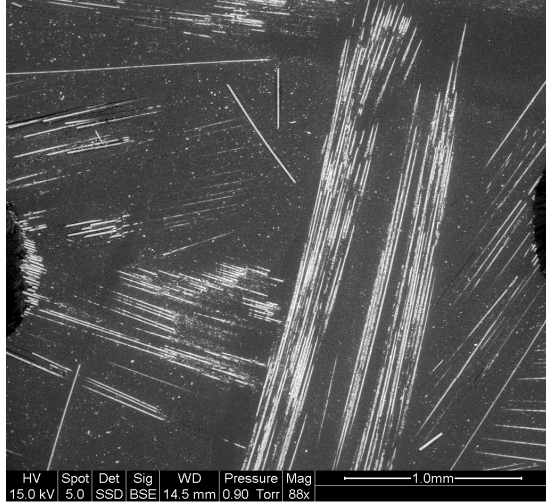
$$E_{c\parallel} = \frac{1 + \eta_{\parallel}\zeta_{\parallel}\phi_r}{1 - \eta_{\parallel}\phi_r} E_m \quad (13.4)$$

où le paramètre η_{\parallel} , dans les directions longitudinales aux fibres de verre (ainsi que définies sur la figure 13.5), est donné par :

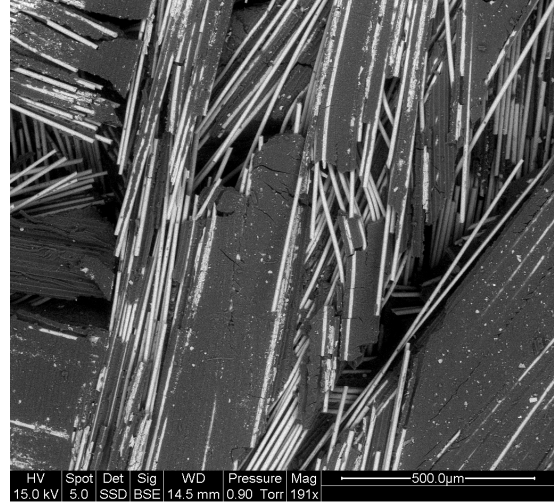
$$\eta_{\parallel} = \frac{\frac{E_r}{E_m} - 1}{\frac{E_r}{E_m} + \zeta_{\parallel}} \quad (13.5)$$

et où ζ_{\parallel} , le paramètre de forme des fibres de verre, dans les directions longitudinales aux fibres, est donné par :

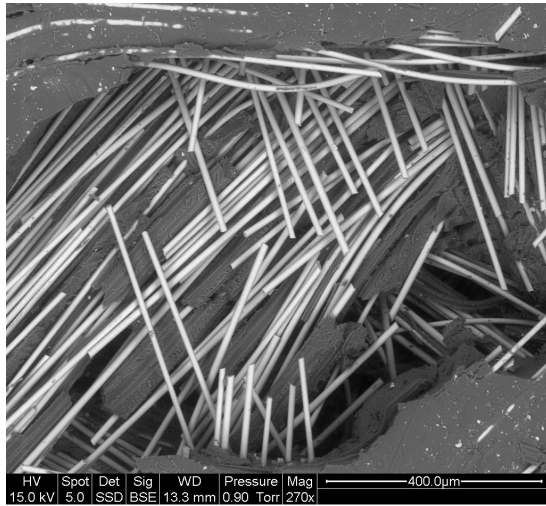
$$\zeta_{\parallel} = 2\frac{L}{d} \quad (13.6)$$



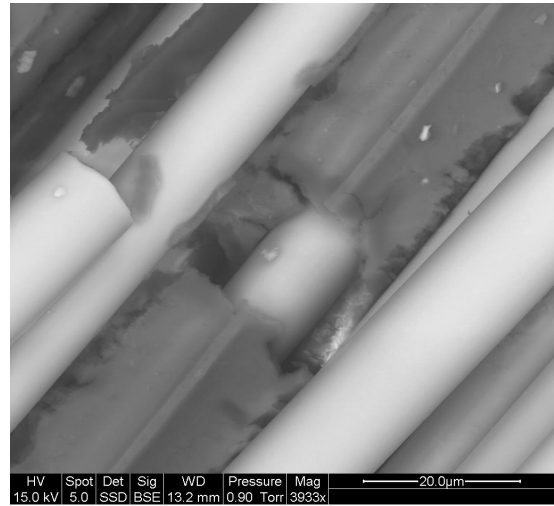
(a) Grossissement $\times 88$



(b) – Grossissement $\times 191$



(c) Grossissement $\times 270$



(d) – Grossissement $\times 3\,933$

FIGURE 13.6 – Micrographies d'un composite Eny0.00-FGRC-PS renforcé de fibres de verre, réalisées lors d'un essai de traction

$$E_{c\perp} = \frac{1 + \eta_{\perp} \zeta_{\perp} \phi_r}{1 - \eta_{\perp} \phi_r} E_m \quad (13.7)$$

où le paramètre η_{\perp} , dans la direction transverse aux fibres de verre, est donné par :

$$\eta_{\perp} = \frac{\frac{E_r}{E_m} - 1}{\frac{E_r}{E_m} + \zeta_{\perp}} \quad (13.8)$$

et où ζ_{\perp} , le paramètre de forme des fibres, dans la direction transverse aux fibres, est donné par :

$$\zeta_{\perp} = 2 \quad (13.9)$$

où L est la longueur de la « fibre », et d son diamètre.

Ce modèle est dénommé modèle « HALPIN-TSAI fibres 2D » par la suite.

Dans un premier temps, le paramètre de forme $\frac{L}{d}$ des fibres de verre, que nous savons être de l'ordre de 192 – 308, est déterminé par rétrocalcul à partir du prototype

Eny0.00-FGRC-PS correspondant aux composites commercialisés par l'entreprise STIRAM. La fraction massique de ce prototype, et donc la fraction volumique de fibres de verre, sont connues. Il est donc possible, par rétrocalcul, d'obtenir la valeur de $\frac{L}{d}$ pour laquelle le module élastique modélisé, à partir du modèle « HALPIN-TSAI fibres 2D », est égal au module élastique obtenu expérimentalement par AME. La valeur de 225 ± 1 , comprise dans la plage attendue, est obtenue.

Dans un second temps, nous vérifions la pertinence du modèle en calculant, à partir du modèle « HALPIN-TSAI fibres 2D » et de la valeur de 225 pour le paramètre de forme $\frac{L}{d}$ des fibres de verre, le module élastique des prototypes effectivement fabriqués et en comparant les valeurs obtenues par modélisation avec les valeurs expérimentales (cf. TAB. 13.5).

Tableau 13.5 – Comparaison des modules élastiques expérimental et modélisé

Formulation	Module élastique (GPa)	
	Expérimental	Modélisé
Eny0.00-FGRC-PS	10,3 ± 0,1	10,3
Momentum0.00-FGRC-PS	10,1 ± 0,1	10,17
Momentum2.50C30B-FGRC-PS	11,2 ± 0,1	11,14
Momentum5.00C30B-FGRC-PS	11,3 ± 0,1	11,31
Momentum2.50S9-FGRC-PS	11,2 ± 0,1	11,13
Momentum3.75S9-FGRC-PS	11,6 ± 0,1	11,69
Momentum5.00S9-FGRC-PS	11,7 ± 0,1	11,57
Derakane0.00-FGRC-PS	10,1 ± 0,1	10,06
Derakane2.50C30B-FGRC-PS	11,0 ± 0,1	11,00
Derakane5.00C30B-FGRC-PS	11,4 ± 0,1	11,35
Derakane2.50S9-FGRC-PS	11,1 ± 0,1	11,00
Derakane3.75S9-FGRC-PS	11,4 ± 0,1	11,43
Derakane5.00S9-FGRC-PS	11,7 ± 0,1	11,54

Les valeurs modélisées sont extrêmement proches des valeurs expérimentales, ce modèle apparaît donc comme tout à fait adapté à la modélisation du module élastique des composites renforcés de fibres de verre, basés sur les différentes formulations étudiées. Nous avons donc calculé, à partir du modèle « HALPIN-TSAI fibres 2D » et de la valeur de 225 pour le paramètre de forme $\frac{L}{d}$ des fibres de verre, le module élastique de composites renforcés d'une fraction volumique de 23 % de fibre de verre, et basés sur les différentes formulations testées (cf. FIG. 13.7), y compris pour celles pour lesquelles il n'a pas été réalisé de prototype renforcé de fibres de verre.

Nous disposons ainsi d'un outil permettant d'estimer avec précision le module élastique d'un composite renforcé de fibres de verre connaissant le module élastique de la matrice, chargée de montmorillonite ou de sépiolite, utilisée.

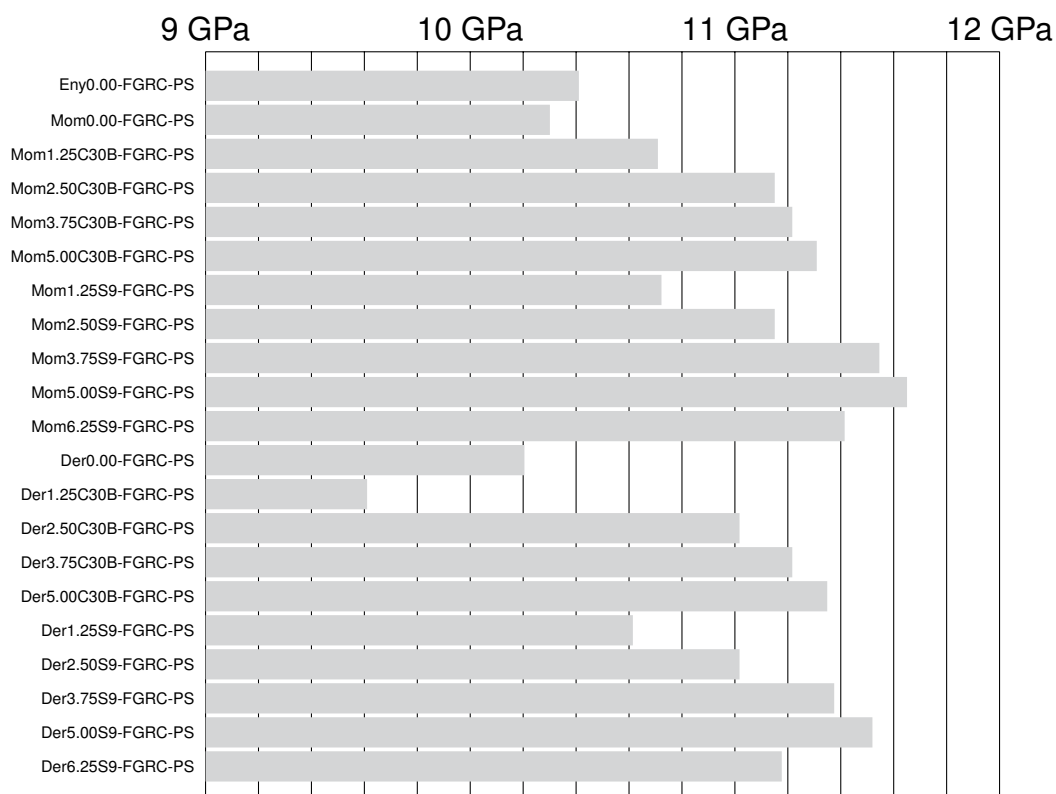


FIGURE 13.7 – Module élastique modélisé pour des composites renforcés de 23 % en volume de fibres de verre

13.5 Performances des matériaux composite renforcés de fibres de verre

Afin de comparer globalement les différentes formulations, nous avons pris en compte la densité des matériaux composites. Nous avons calculé, pour les différents prototypes réalisés, le rapport du module élastique, de l'amortissement et de la résilience sur la densité des matériaux composites (cf. FIG. 13.8, 13.9 et 13.10).

Les trois formulations présentant le meilleur rapport rigidité sur densité sont la matrice Momentum™ 411-350 chargée de 5 % en masse de sépiolite, puis la même matrice, chargée de 3,75 % en masse de sépiolite, et enfin la matrice Derakane® 8084 chargée de 5 % en masse de sépiolite. Parmi les différentes formulations étudiées, ce sont celles basées sur la matrice Derakane® 8084 qui présentent le meilleur rapport résilience sur densité, et ce sont celles basées sur la matrice Derakane® 8084 chargée de montmorillonite qui présentent le meilleur rapport amortissement sur densité.

Et parmi les trois formulations présentant le meilleur rapport rigidité sur densité, c'est la Derakane® 8084 chargée de 5 % en masse de sépiolite qui permet d'obtenir l'amortissement et la résilience les plus élevés.

Cependant, le coût des matières premières n'est pas équivalent. Aussi, pour une application industrielle il est nécessaire de prendre en compte l'éventuel surcoût qu'entraîne le remplacement de la matrice actuellement utilisée par une autre matrice renforcée de particules de sépiolite. Le tableau 13.6 donne, pour ces trois formulations, une

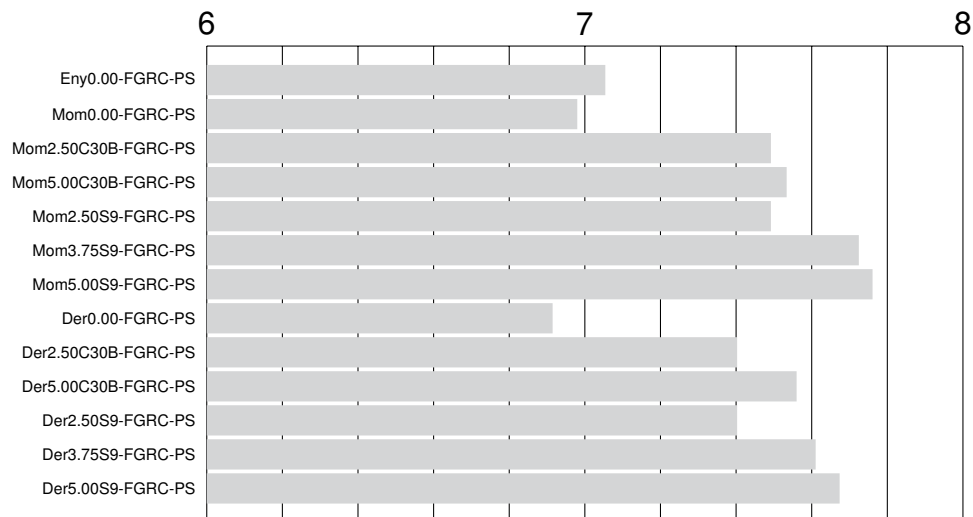


FIGURE 13.8 – Rapport du module élastique (en GPa) des composites renforcés de fibres de verre sur leur densité

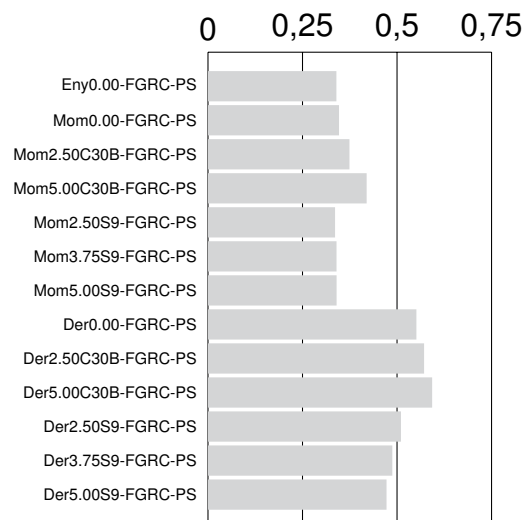


FIGURE 13.9 – Rapport de l'amortissement modal (en %) des composites renforcés de fibres de verre sur leur densité

estimation du coût d'un kilogramme de composite renforcé de fibres de verre sur le coût d'un kilogramme de composite actuellement commercialisé (à fraction volumique de fibre de verre identique).

Tableau 13.6 – Quotient du coût matière au kilo des formulations les plus intéressantes par rapport au composite commercialisé par STIRAM

Formulation	Rapport du coût au kilo
Mom3.75S9-FGRC-PS	≈ 0,83
Mom5.0S9-FGRC-PS	≈ 0,83
Der5.00S9-FGRC-PS	≈ 1,27

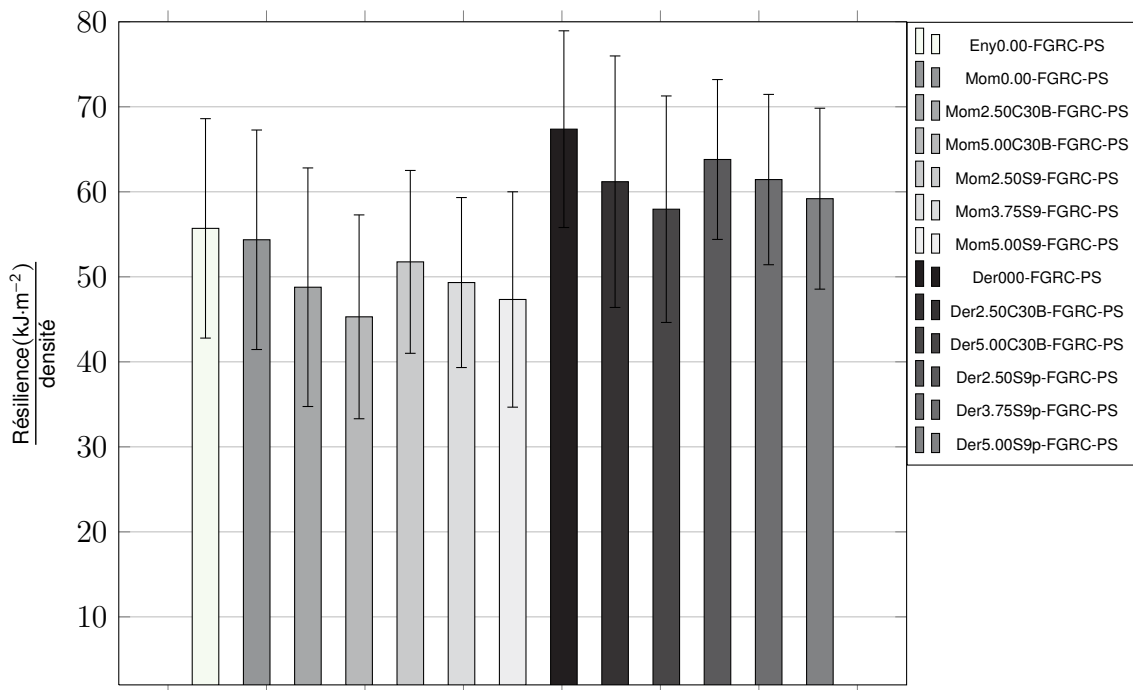


FIGURE 13.10 – Rapport de la résilience des prototypes renforcés de fibres de verre sur la densité des composites

Il convient de noter que l'utilisation d'une résine chargée de montmorillonite ou de sépiolite pour la fabrication de composites renforcés de fibres de verre impose une étape supplémentaire lors du procédé de fabrication des composites : l'étape de préparation des suspensions de nanocharges dans la résine. Il est donc vraisemblable que le changement de la formulation du matériau composite fabriqué industriellement engendre une augmentation du temps et des coûts de production.

13.6 Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'étudier la façon dont les modifications des propriétés mécaniques des matrices **TD** chargées de montmorillonite ou de sépiolite contribuent aux performances de composites renforcés de fibres de verre. Nous avons vu que les tendances constatées pour les matrices renforcées de sépiolite ou de montmorillonite se retrouvent dans les composites renforcés de fibres de verre. De plus, le modèle « HALPIN-TSAI fibres 2D » s'avère un outil particulièrement adapté pour déterminer le module élastique d'un composite renforcé de fibres de verre, connaissant le module élastique de la formulation utilisée.

Par rapport au matériau composite actuellement utilisé par l'entreprise STIRAM, pour un moindre coût au kilogramme de composite renforcé de fibres de verre, les formulations Mom5.0S9-FGRC-PS et Mom3.75S9-FGRC-PS présentent des propriétés à l'impact et un amortissement équivalents, et une rigidité supérieure d'environ 17 %. Et les formulations Der5.00S9-FGRC-PS, pour un surcoût d'environ 27 % par kilogramme

de matériau composite renforcé de fibres de verre fabriqué, présentent, par rapport au composite actuellement commercialisé, une résilience équivalente, un amortissement augmenté d'environ 40 %, et une rigidité supérieure d'environ 15 %.

Il apparaît donc possible de remplacer le matériau composite traditionnel actuellement commercialisé par l'entreprise STIRAM par un matériau composite présentant de meilleures propriétés mécaniques. Cependant, une augmentation du coût matière, du temps et des coûts de production est à prévoir. Une étude précise des coûts engendrés par le changement de formulation est donc indispensable afin que l'entreprise puisse déterminer si celui-ci est avantageux.

Conclusion générale

Dans l'objectif de mettre au point un matériau composite à matrice thermodurcissable incorporant des renforts permettant d'améliorer certaines propriétés mécaniques, telles que l'amortissement, la rigidité et les propriétés à l'impact, l'étude bibliographique a permis de sélectionner des matériaux à même de répondre à cette attente : d'une part, l'ajout d'une phase élastomère apparaît comme une solution pour améliorer les propriétés à l'impact d'une matrice thermodurcissable tandis que d'autre part, l'ajout de particules d'argiles lamellaires à morphologie en feuillet telle la montmorillonite, ou à morphologie aciculaire telle la sépiolite, s'avère intéressant pour améliorer notamment la rigidité de la matrice. La synthèse bibliographique a, en outre, permis de mettre en lumière l'importance de la qualité de la dispersion des argiles organomodifiées dans la matrice, et de renseigner sur les procédés de mise en œuvre adaptés ainsi que sur les principaux paramètres influençant la qualité de la dispersion. D'après l'état de l'art, la morphologie du composite apparaît ainsi être un élément clé, cependant, les moyens de caractérisation de cette morphologie se limitent généralement à des observations locales par microscopie électronique à balayage ou en transmission et à des mesures de distances interlamellaires, par diffraction des rayons X, dans le cas où il y a présence de particules de montmorillonite intercalées. Aussi, l'utilisation de modèles d'homogénéisation adaptés émerge comme un outil approprié pour établir explicitement le lien entre le module élastique d'un composite et sa morphologie.

La méthode de l'étude définie dans le cadre de ce travail a effectivement permis de fabriquer et de caractériser les matériaux composites sélectionnés. L'analyse modale expérimentale, dont nous avons évalué la pertinence dans le cadre de notre étude en considérant la précision des résultats obtenus, s'est ainsi révélée être un outil parfaitement adapté et présentant une excellente sensibilité.

Dans un premier temps, nous avons décidé de nous intéresser à l'élaboration de composites à matrice thermodurcissable renforcée de montmorillonite, en faisant varier les paramètres du procédé de dispersion afin de déterminer ceux permettant d'obtenir les matériaux présentant la rigidification la plus importante, tout en gardant à l'esprit l'aspect industriel de ce procédé. Par la suite, nous avons fabriqué et étudié les propriétés viscoélastiques des composites à matrice thermodurcissable renforcée de montmorillonite. Pour estimer les performances de ces matériaux, ainsi que l'efficacité du procédé de mise en œuvre, nous avons développé un modèle d'homogénéisation, basé sur le modèle de HALPIN-TSAI, adapté à ces matériaux, afin de comparer les valeurs de rigidité obtenues expérimentalement avec celles estimées par modélisation

en utilisant les informations apportées par la diffraction des rayons X, et la microscopie électronique concernant leur morphologie. Cela a permis de vérifier que pour les faibles taux de renfort (moins de 2,5 % en masse), les composites fabriqués présentent un module élastique très proche du module élastique théorique maximal (estimé par le modèle d'homogénéisation), tandis que pour les taux de renfort plus élevés, le module élastique des composites fabriqués est inférieur de 25 % environ au module élastique théorique maximal. Nous avons confirmé que l'efficacité du procédé de mise en œuvre des composites, en termes d'exfoliation, d'intercalation et de la rupture des agglomérats, diminue quand le taux de renfort augmente.

Dans un deuxième temps, de façon similaire au travail effectué sur les composites à base de montmorillonite, nous avons fabriqué des composites à matrice thermodurcissable renforcée de sépiolite et étudié leurs propriétés viscoélastiques. Un modèle d'homogénéisation adapté a été utilisé pour évaluer les performances de ces matériaux et l'efficacité du procédé de mise en œuvre, qui se sont avérés au moins équivalents à ceux de la montmorillonite. Par la suite, les propriétés à l'impact de ces différents matériaux ont été étudiées, et, pour améliorer la résilience des composites qui chute de façon importante lors de l'ajout de nanoargiles, des solutions ont été testées avec succès (ajout d'une phase élastomère). Des matériaux composites à matrice thermodurcissable, renforcée d'une phase élastomère et chargée de nanoargiles ont alors été étudiés, dans le but d'obtenir des matériaux présentant un bon compromis en termes de rigidité, d'amortissement et de résilience.

Pour finir, les formulations les plus intéressantes ont été retenues pour la fabrication de prototypes renforcés de fibres de verre. Leurs propriétés viscoélastiques et à l'impact ont été examinées et comparées avec celle du matériau composite actuellement utilisé industriellement par l'entreprise STIRAM. De plus, le modèle d'homogénéisation s'avère être un outil intéressant pour l'industriel pour estimer la rigidité des composites renforcés de fibres de verre connaissant la rigidité de la matrice chargée de nanoparticules et/ou d'une phase élastomère et donc sans avoir à fabriquer les prototypes.

Nous avons alors vérifié que les tendances constatées pour les matrices renforcées de sépiolite ou de montmorillonite se retrouvent dans les composites renforcés de fibres de verre. De plus, le modèle d'homogénéisation utilisé s'avère être un outil particulièrement adapté dans le cadre de notre étude pour estimer la rigidité de formulations de composites renforcés de fibres connaissant la rigidité de la matrice chargée de nanoparticules et/ou d'une phase élastomère.

Par rapport au matériau composite actuellement utilisé par l'entreprise STIRAM, pour un moindre coût au kilogramme de composite renforcé de fibres de verre, deux formulations présentent des propriétés à l'impact et un amortissement équivalents, et une rigidité supérieure d'environ 17 %. Et pour un surcoût d'environ 27 % par kilogramme de matériau composite renforcé de fibres de verre fabriqué, une formulation présente, par rapport au composite actuellement commercialisé, une résilience équivalente, un amortissement augmenté d'environ 40 %, et une rigidité supérieure d'environ 15 %. Ces résultats traduisent la nécessité d'accepter des compromis entre la rigidité, l'amor-

tissement, la résilience et le coût quand il s'agit d'effectuer le passage à une application industrielle.

Lors de l'étude des matériaux hybrides, nous avons fait le choix, à partir du modèle de HALPIN-TSAI, de développer des modèles d'homogénéisation permettant de relier explicitement la morphologie des composites à leur rigidité sans que ne soit prise en compte l'impact, sur la séparation de phase, sur l'individualisation des aiguilles de sépiolite ou l'intercalation et l'exfoliation des feuillets de montmorillonite, des éventuelles interactions entre la phase élastomère et les particules de renfort. Aussi, parmi les perspectives de recherche qui apparaissent à l'issue de cette thèse, la compréhension de l'impact de la phase élastomère sur la morphologie, et donc sur les propriétés mécaniques des composites, présente un intérêt significatif.

De plus, dans l'objectif d'améliorer les propriétés mécaniques de matériaux composites à matrice thermodurcissable chargée de nanoparticules, en rapport avec des travaux en cours au laboratoire, des traitements de surface par greffage de la sépiolite pourraient s'avérer particulièrement avantageux en vue d'améliorer la qualité de leur dispersion ainsi que la qualité de l'interface renfort/matrice.

Dans le prolongement de ce travail, il apparaît aussi intéressant de comparer les données quantitatives rétrocalculées, à l'aide des modèles d'homogénéisation développés, pour les caractéristiques morphologiques des composites avec les données fournies par une étude approfondie de la morphologie par microscopie électronique en transmission.

Une des principales perspectives de recherche qui apparaissent à l'issue de cette thèse concerne la généralisation, à d'autres types de matériaux composites, de la démarche consistant à adapter des modèles d'homogénéisation existants aux caractéristiques morphologiques propres des matériaux, en utilisant des techniques expérimentales adaptées afin d'avoir une vision très précise de la morphologie.

Annexes

Annexe A

Fractions volumiques et massiques

Lors de l'élaboration des différentes formulations, et dans leur dénomination, la fraction massique de renfort est utilisée. Cependant, dans les modèles d'homogénéisation, c'est la fraction volumique qui est utilisée. Pour un matériau composite de masse m_c contenant une masse m_m de matrice, et une masse m_r de renfort, nous avons :

$$m_c = m_m + m_r \quad (\text{A.1})$$

La fraction massique de renfort et la fraction massique de matrice sont définies respectivement par les équations (A.2) et (A.3).

$$\omega_r = \frac{m_r}{m_c} \quad (\text{A.2})$$

$$\omega_m = \frac{m_m}{m_c} \quad (\text{A.3})$$

De plus, nous avons :

$$\omega_r + \omega_m = 1 \quad (\text{A.4})$$

De la même façon, pour un composite de volume V_c contenant un volume V_m de matrice et un volume V_r de renfort, nous avons :

$$V_c = V_m + V_r \quad (\text{A.5})$$

La fraction volumique de renfort ϕ_r et la fraction volumique de matrice ϕ_m sont définies respectivement par les équations (A.6) et (A.7).

$$\phi_r = \frac{V_r}{V_c} \quad (\text{A.6})$$

$$\phi_m = \frac{V_m}{V_c} \quad (\text{A.7})$$

De plus, nous avons :

$$\phi_r + \phi_m = 1 \quad (\text{A.8})$$

La fraction volumique de renfort ϕ_r peut être calculée à partir de la fraction massique de renfort ω_r , de la densité volumique de la matrice ρ_m et de la densité volumique du renfort ρ_r selon cette équation :

$$\phi_r = \frac{\frac{\omega_r}{\rho_r}}{\frac{\omega_r}{\rho_r} + \frac{(1-\omega_r)}{\rho_m}} \quad (\text{A.9})$$

De même, le lien entre fraction massique et fraction volumique peut s'exprimer selon l'équation :

$$\omega_r = \frac{\rho_r \phi_r}{\rho_m + \phi_r(\rho_r - \rho_m)} \quad (\text{A.10})$$

Annexe B

Liste des matériaux fabriqués – Composition et dénomination

Dans ce tableau, *C30B* désigne la montmorillonite Cloisite® 30B, *S9* désigne la sépiolite Pangel S9, *gen* désigne le genioperl® P52 et *par* désigne le paraloid EXL™ 2691 (voir chap. 6). Pour les procédés de fabrication indiqués, *M.* désigne le procédé de fabrication par moulage des composites nanochargés, décrit dans la sous-section 7.2.1, tandis que *M. C.* désigne le moulage au contact, et *P. S.* la projection simultanée, procédés de fabrication des composites renforcés de fibres de verre détaillés respectivement dans les sous-sections 7.2.2.1 et 7.2.2.2. Le suffixe -FGRC¹ sert, dans la désignation des différentes formulations, à indiquer ceux qui sont renforcés de fibre de verre. Les formulations des matériaux font intervenir la fraction massique (cf. l'annexe A) des renforts nanométriques et fibres de verre.

1. fiber-glass reinforced composites

Tableau B.1 – Liste des formulations fabriquées et étudiées

Matrice	Renforts particulaires	Fibres de verre	Procédé	Dénomination
Enydyne® H 68372 TA	Ø	Ø	M.	Eny0.00
	2,5% de C30B	Ø	M.	Eny2.50C30B
	5% de C30B	Ø	M.	Eny5.00C30B
	Ø	≈ 45%	M. C.	Eny0.00-FGRC-MC
	Ø	≈ 45%	P. S.	Eny0.00-FGRC-PS
Derakane Momentum™ 411-350	Ø	Ø	M.	Mom0.00
	1,25% de C30B	Ø	M.	Mom1.25C30B
	2,5% de C30B	Ø	M.	Mom2.50C30B
	3,75% de C30B	Ø	M.	Mom3.75C30B
	5% de C30B	Ø	M.	Mom5.00C30B
	1,25% de S9	Ø	M.	Mom1.25S9
	2,5% de S9	Ø	M.	Mom2.50S9
	3,75% de S9	Ø	M.	Mom3.75S9
	5% de S9	Ø	M.	Mom5.00S9
	6,25% de S9	Ø	M.	Mom5.00S9
	2,5% de gen	Ø	M.	Mom2.50gen
	5% de gen	Ø	M.	Mom5.00gen
	10% de gen	Ø	M.	Mom10.00gen
	2,5% de par	Ø	M.	Mom2.50par
	5% de par	Ø	M.	Mom5.00par
	10% de par	Ø	M.	Mom10.00par
	Ø	≈ 45%	M. C.	Mom0.00-FGRC-MC
	5% C30B	≈ 45%	M. C.	Mom5.00C30B-FGRC-MC
	5% S9	≈ 45%	M. C.	Mom5.00S9-FGRC-MC
	Ø	≈ 45%	P. S.	Mom0.00-FGRC-PS
	5% C30B	≈ 45%	P. S.	Mom5.00C30B-FGRC-PS
	5% S9	≈ 45%	P. S.	Mom5.00S9-FGRC-PS

Tableau B.2 – Suite liste des formulations fabriquées et étudiées

Matrice	Renforts particulaires	Fibres de verre	Procédé	Dénomination
Derakane™ 8084	Ø	Ø	M.	Der0.00
	1,25% de C30B	Ø	M.	Der1.25C30B
	2,5% de C30B	Ø	M.	Der2.50C30B
	3,75% de C30B	Ø	M.	Der3.75C30B
	5% de C30B	Ø	M.	Der5.00C30B
	1,25% de S9	Ø	M.	Der1.25S9
	2,5% de S9	Ø	M.	Der2.50S9
	3,75% de S9	Ø	M.	Der3.75S9
	5% de S9	Ø	M.	Der5.00S9
	6,25% de S9	Ø	M.	Der500S9
	Ø	≈ 45%	M. C.	Mom0.00-FGRC-MC
	5% C30B	≈ 45%	M. C.	Mom5.00C30B-FGRC-MC
	5% S9	≈ 45%	M. C.	Mom5.00S9-FGRC-MC
	Ø	≈ 45%	P. S.	Mom0.00-FGRC-PS
	5% C30B	≈ 45%	P. S.	Mom5.00C30B-FGRC-PS
	5% S9	≈ 45%	P. S.	Mom5.00S9-FGRC-PS

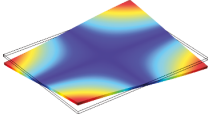
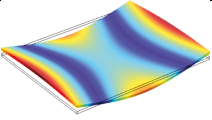
Annexe C

Analyse modale expérimentale – Répétabilité de la méthode

La répétabilité de la méthode d'analyse modale a été vérifiée en comparant les paramètres viscoélastiques obtenus à partir de trois essais au marteau de choc sur deux éprouvettes de dimensions différentes, découpées au laser. Les deux éprouvettes sont des plaques de dimensions 250 mm× 200 mm × 4 mm et 200 mm× 120 mm × 4 mm.

Les valeurs des fréquences propres obtenues pour les trois essais pour chaque éprouvette sont données dans les tableaux C.1 et C.2 .

Tableau C.1 – Fréquences propres et amortissement modal d'une plaque 250× 200 × 4

	Essai 01	Essai 02	Essai 03	Moyenne	Mode de déformation
f_1 (Hz)	262,41	262,39	262,43	262,41 ± 0,02	
a_1 (%)	0,088	0,091	0,090	0,090 ± 0,002	
f_2 (Hz)	336,34	336,36	336,38	336,36 ± 0,02	
a_2 (%)	0,036	0,034	0,030	0,033 ± 0,003	

Les écarts-types sur les fréquences propres ainsi que sur l'amortissement modal a , mesurés lors des trois essais, sont très faibles relativement aux grandeurs mesurées. Il est intéressant de noter que l'amortissement modal est très différent entre les modes de flexion et ceux de torsion.

L'identification du module élastique se fait à partir du 1^{er} mode de flexion, l'identification du coefficient de POISSON se fait à partir du 1^{er} mode de flexion et du 1^{er} mode de torsion. Les valeurs des paramètres viscoélastiques obtenus sont données dans le tableau C.3.

Pour deux éprouvettes de dimensions différentes découpées dans un même matériau, les paramètres viscoélastiques déterminés par AME sont identiques et en accord

Tableau C.2 – Fréquences propres et amortissement modal d'une plaque 200× 120 × 4

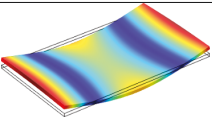
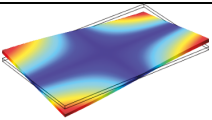
	Essai 01	Essai 02	Essai 03	Moyenne	Mode de déformation
f_1 (Hz)	531,26	531,29	531,31	$531,28 \pm 0,04$	
a_1 (%)	0,087	0,091	0,089	$0,089 \pm 0,02$	
f_2 (Hz)	541,32	541,47	541,39	$541,45 \pm 0,1$	
a_2 (%)	0,034	0,035	0,041	$0,038 \pm 0,02$	

Tableau C.3 – Fréquences propres modélisées pour les 2 plaques d'aluminium

	Plaque 250× 200 × 4	Plaque 200× 120 × 4
1 ^{re} fréquence propre (Hz)	262,41	531,28
2 ^e fréquence propre (Hz)	336,36	541,45
Module de YOUNG (GPa)	$71,57 \pm 0,05$	$71,56 \pm 0,05$
Coefficient de POISSON	0,331	0,330

avec les valeurs du coefficient de POISSON et de module de YOUNG trouvées dans la littérature (respectivement 0,33 et 69 GPa).

Index

- charge, v, 5, 6, 11, 14, 15, 36, 58, 75, 82, 84, 85, 186
- montmorillonite, v, 33, 35, 58, 62–64, 69, 95, 104, 153, 155, 156, 158, 185, 186, 205, 206, 215, 216, 220, 222, 228, 231, 233–237, 240, 241, 243, 245, 246
- sépiolite, 41, 47, 50, 71, 72, 74, 95, 105, 186, 187, 191, 194, 196, 197, 203, 205, 207, 213, 216, 218, 219, 226, 228, 229, 231–235, 237, 240, 241, 243, 245, 246
- composite, v, vi, 3, 4, 12, 14–16, 25, 47, 82, 85, 95, 99–103, 108–113, 115, 116, 130, 134, 142, 144, 148, 150, 151, 153, 155–161, 165–167, 169, 171, 173, 174, 176, 178–180, 184–187, 189–194, 196–198, 200, 204, 205, 212, 214, 231–238, 240, 243, 245–247
- hybrides, vi, 212, 214, 215, 218, 219, 222, 223, 226–229, 247
- nanocomposite, v, vi, 5, 6, 31, 33, 35–38, 40, 42, 46, 49, 50, 54, 66, 68, 69, 72, 73, 75, 82, 83, 85–88, 92, 94, 116, 143, 191
- dispersion, 45, 46, 52, 54, 57, 60, 65, 70, 95, 108, 116, 141, 143, 191, 216, 245, 247
- élastomère, vi, 4, 19, 28, 30, 95, 99, 102, 105, 205, 207, 208, 210–212, 218, 227–229, 236, 245–247
- interface, v, 4, 17, 21, 22, 24, 26, 50, 73, 74, 78, 157, 218, 247
- matrice, v, 3, 95, 160, 205, 231, 237, 240, 243, 245–247
- microstructure, 33, 37, 42, 50, 76, 78, 82, 83, 153, 154
- modèle d'homogénéisation, 76, 95, 153, 231, 238, 245–247
- modèle de HALPIN-TSAI, 77, 80, 231, 238, 240, 245
- « HALPIN-TSAI feuillets 3D », 165, 166, 182, 186, 222
- « HALPIN-TSAI fibres 2D », 238, 243
- « HALPIN-TSAI fibres 3D », 194, 195, 197, 226
- morphologie, vi, 20, 23, 26, 28, 33, 38, 41, 42, 50–54, 57, 59, 64, 67, 69, 74, 82, 86, 92, 95, 107, 112, 113, 135, 138, 151, 153, 173, 174, 185–187, 204, 213, 245–247
- agglomérat, 50, 57, 58, 73, 144, 158, 161, 162, 166, 170, 173–175, 178–182, 186, 200, 207, 220–222, 230, 246
- exfoliation, 37, 38, 56, 58, 62, 64–66, 70, 141, 143, 157, 161, 166, 169, 180, 182–186, 220–222, 230, 246, 247
- intercalation, 37, 50, 55, 58, 59, 70, 82, 88, 90, 92, 143, 150, 157, 166, 170, 173–176, 178, 179, 182, 185, 186, 220–222, 230, 246, 247

- procédés de mise en œuvre, 5, 14, 101, 103, 109, 169, 232, 245, 246
- moulage au contact, 5, 14, 101, 103, 109, 110, 135, 253
- projection simultanée, 5, 14, 101, 103, 109, 111, 135, 232, 233, 236, 253
- propriétés à l'impact, v, vi, 127, 205, 212, 231, 232, 245, 246
- énergie de rupture, 25, 26, 28, 30, 63, 68–71, 73
- résilience, 65, 127, 133, 137, 205–208, 210–212, 218, 219, 228, 229, 232, 233, 235, 241, 244, 246, 247
- ténacité, 17, 20, 24–28, 30, 63, 67–71, 95
- propriétés visco-élastiques, vi, 153, 210, 213, 231, 246
- amortissement, v, 114, 116, 137, 144, 145, 155–157, 190, 191, 211, 212, 215, 217–219, 228, 229, 236, 241, 243–247
- module de YOUNG, v, 23, 39, 63, 70, 95, 121, 123, 125, 137, 144, 155–157, 179, 191, 196, 197, 211, 212, 215, 216, 218, 219, 221, 225, 226, 228, 229, 231, 236, 238, 240, 243, 245–247
- renfort, v, 3, 4, 6, 11, 15, 26, 28, 30, 39, 41, 74, 75, 78, 80, 95, 100, 108–111, 134, 138, 144, 159–161, 169, 173–176, 178, 180, 182, 185, 186, 191–195, 197, 207, 210, 218–222, 225, 227, 228, 230, 231, 233, 245–247
- fibres de verre, v, vi, 4, 14, 74, 101–103, 109, 111, 115, 116, 130, 134, 230–233, 235–238, 240, 242–244, 246
- thermodurcissable, 4, 9, 95, 105, 231, 237, 243, 245, 246
- époxyvinylester, 4, 5, 13, 15–18, 20, 28, 30, 58, 69, 71, 99, 100, 102, 103, 116
- polyester insaturé, v, 4, 5, 9, 10, 15, 18, 20, 28, 30, 57–61, 63, 64, 66, 71, 74, 99, 103
- résine, 4, 9–18, 20, 21, 24, 25, 27, 30, 99, 108, 231, 236
- thermoplastique, 4, 9, 10, 19, 42, 52, 55, 62, 105

Acronymes

AME analyse modale expérimentale. 97, 117, 122, 137, 138, 146, 147, 151, 155, 157, 159, 172, 181, 187, 189, 206, 238, 242, 259

BMC Bulk Moulding Compound. 7

C2MA Centre des Matériaux des Mines d'Alès. iii

CEC capacité d'échange cationique. 38–40, 58

CIFRE convention industrielle de formation par la recherche. iii, v

CSR particule cœur-coquille. 26, 28, 30, 32, 71, 72, 110, 136, 210, 212, 214

DCPD dicyclopentadiène. 13, 14, 101

DGEBA diglycidyléther du bisphénol A. 18, 23, 49, 73, 191

DRX diffraction des rayons X. 39, 53–55, 61, 63–65, 71, 97, 143, 152, 160, 170, 187, 216

EPN Époxy Phénol Novolaques. 18

FRF fonction de réponse fréquentielle. 118, 121, 122, 139

MEB microscope électronique à balayage. 75, 97, 152

MET microscope électronique en transmission. 55, 61

MMT montmorillonite. 59, 60, 62–65, 68, 110, 143, 144, 147, 148, 150–152, 156, 157, 160, 161, 167, 168, 170, 171, 176, 180, 182–184, 188, 191, 195, 206, 208, 215, 216, 218, 221, 227, 231

OGM Organismes génétiquement modifiés. 8

PA polyamide. 8, 63, 77, 83, 87, 88

SMC Sheet Moulding Coumpound. 7

TD thermodurcissable. 11, 72, 144, 167, 193, 207, 230, 231, 233, 237, 239, 245

UP polyester insaturé. 6, 11, 14–16, 60–63, 65

V.E.R. volume élémentaire représentatif. 78–80

VE époxyvinylester. 6, 16, 17, 209, 214

Liste des symboles

C_m	Rigidité de la matrice, page 77
d_0	Espace interfoliaire dans une particule primaire non intercalée, page 162
E_{Esh}	Tenseur d'ESHELBY, page 79
E_{me1}	Module élastique de la 1 ^{re} matrice équivalente, page 163
E_{me2}	Module élastique de la 2 ^e matrice équivalente, page 163
E_{me3}	Module élastique de la 3 ^e matrice équivalente , page 163
λ	Longueur d'onde du rayonnement X, page 37
λ	Longueur d'onde du rayonnement X, page 141
ω_r	Fraction massique de renfort, page 77
ϕ_e	Fraction volumique de feuillets exfoliés, page 88
ϕ_i	Fraction volumique de feuillets intercalés, page 88
ϕ_r	Fraction volumique de renfort, page 82
ϕ_r	Fraction volumique de renfort, page 77
ϕ_{ne}	Fraction volumique de feuillets non exfoliés, page 161
ϕ_{pi}	Fraction volumique de particules intercalées non exfoliées, page 161
ϕ_{ppa}	Fraction volumique de particules primaires agglomérées, page 161
ϕ_{ppna}	Fraction volumique de particules primaires non exfoliées, non intercalées et non agglomérées, page 161
ϕ_{pp}	Fraction volumique de particules primaires non exfoliées et non intercalées, page 161
ϕ_{rp}	Fraction volumique de renfort dans une particule équivalente de montmorillonite, page 89
Σ	Contraintes globales, page 76
σ	Contraintes locales, page 76
$\tan \delta$	Facteur de perte, page 59

σ	Tenseur des contraintes, page 76
ε	Tenseur des déformations, page 76
C^*	Tenseur d'élasticité effectif, page 77
C_m	Tenseur des rigidités de la matrice, page 82
C_r	Tenseur des rigidités du renfort, page 82
C	Tenseur des constantes élastiques, page 76
Cr	Rigidité du renfort, page 77
D^*	Tenseur des complaisances effectif, page 77
D	Tenseur des souplesses, page 76
θ	Angle de diffraction du rayonnement X, page 37
θ	Angle de diffraction du rayonnement X, page 141
ε	Déformations locales, page 76
Ξ	Efficacité du procédé, page 181
ζ	Paramètre de forme des particules de renfort, page 40
ζ_e	Paramètre de forme des feuillets exfoliés, page 89
ζ_p	Paramètre de forme d'une particule équivalente, page 90
d	Diamètre d'une fibre ou épaisseur d'un feuillet, page 89
d_s	Épaisseur d'un feuillet de silicate, page 89
d_{001}	Distance interfoliaire, page 37
d_{001}	Distance interfoliaire, page 141
$E_{\text{modélisé}}^{\text{max}}$	Module élastique théorique maximal, page 180
$E_{\text{modélisé}}^{\text{min}}$	Module élastique théorique minimal, page 180
E_a	Module élastique d'un agglomérat de montmorillonite, page 170
E_c	Module élastique du composite, page 80
E_m	Module élastique de la matrice, page 80
E_p	Module élastique d'une particule équivalente de montmorillonite, page 89
E_R	Énergie au point de rupture, page 133
E_r	Module élastique du renfort, page 80
E_T	Énergie totale, page 133
$E_{c\parallel}$	Module élastique dans une direction parallèle au renfort, page 161

$E_{c\perp}$	Module élastique dans la direction transverse au renfort, page 161
E_{pi}	Module élastique d'une particule intercalée, page 162
E_{pp}	Module élastique d'une particule primaire non intercalée et non agglomérée, page 162
F_M	Force maximale, page 133
F_R	Force au point de rupture, page 133
G_{Ic}	Énergie de rupture, page 68
K_{Ic}	Facteur critique d'intensité de contrainte, page 68
K_{IF}	Facteur d'intensité de contrainte à la rupture en mode I, page 69
L	Longueur d'une fibre ou diamètre d'un feuillet, page 89
N	Nombre de feuillets dans une particule intercalée, page 162
N_0	Nombre de feuillets par particule primaire non intercalée, page 162
R	Résilience, page 133
R_{\max}	Rigidification théorique maximale, page 180
r_a	Taux d'agglomération des particules primaires non exfoliées et non intercalées, page 161
R_e	Rigidification effective, page 180
r_e	Taux d'exfoliation, page 90
R_I	Résistance à l'impact, page 133
r_i	Taux d'intercalation des feuillets non exfoliés, page 161
$r_{e \max 3D}$	Limite supérieure du taux d'exfoliation, page 169
$r_{e \max 3D}$	Limite supérieure du taux d'exfoliation, page 169
$r_{e \max 3D}$	Limite supérieure du taux d'exfoliation, page 176
$r_{e \max 3D}$	Limite supérieure du taux d'exfoliation, page 182
$r_{e \max 3D}$	taux maximal théorique d'exfoliation, page 184
$r_{i \min 3D}$	Borne inférieure du taux d'intercalation, page 184
$r_{i \min 3D}$	taux d'intercalation minimal, page 184
T	Épaisseur d'une éprouvette CHARPY, page 133
T_v	Température de transition vitreuse, page 65
W	Largeur sous entaille d'une éprouvette CHARPY, page 133
\mathcal{E}	Déformations globales, page 76

Bibliographie

Bibliographie

- [1] J.-M. GLOAGUEN et J.-M. LEFEBVRE : Nanocomposites polymères/silicates en feuillets. *Techniques de l'ingénieur*, N 2 615, 2007. 6, 52, 56
- [2] Y. KOJIMA, A. USUKI, M. KAWASUMI et coll. : Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research*, 8(5):1185–1189, 1993. 6, 50, 61
- [3] A. USUKI, Y. KOJIMA, M. KAWASUMI et coll. : Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research*, 8(5):1179–1184, 1993. 6, 55, 61
- [4] P. C. LEBARON, Z. WANG et T. J. PINNAVAIA : Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied Clay Science*, 15(1-2):11–29, 1999. 6, 37
- [5] M. ALEXANDRE et P. DUBOIS : Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 28(1-2):1–63, 2000. 6, 37, 55
- [6] S. SINHA RAY et M. OKAMOTO : Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28(11):1539–1641, 2003. 6, 52, 75
- [7] K. CARRADO : Chap. 10 – Polymer-Clay Nanocomposites. In G. O. SHONAIKE et S. G. ADVANI, éditeurs : *Advanced Polymeric Materials*, pages 357–404. CRC Press, 2003. 6
- [8] E. T. THOSTENSON, C. LI et T. W. CHOU : Nanocomposites in context. *Composites Science and Technology*, 65(3-4):491–516, 2005. 6
- [9] H. FARZANA : Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview. *Journal of Composite Materials*, 40(17):1511–1575, 2006. 6
- [10] S. PAVLIDOU et C. D. PAPASPYRIDES : A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 33(12):1119–1198, 2008. 6, 37, 55, 58, 74
- [11] S. C. TJONG : Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 53(3-4):73–197, 2006. 6
- [12] J. W. GILMAN : Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. *Applied Clay Science*, 15(1-2):31–49, 1999. 6, 62

- [13] D. PORTER, E. METCALFE et M. J. K. THOMAS : Nanocomposite fire retardants - a review. *Fire and Materials*, 24(1):45–52, 2000. 6, 62
- [14] P. KILIARIS et C. D. PAPASPYRIDES : Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. *Progress in Polymer Science*, 35(7):902–958, 2010. 6, 62
- [15] G. SHONAIKE : Chap. 9 – Gas Barrier Properties of Polymeric Materials. In G. O. SHONAIKE et S. G. ADVANI, éditeurs : *Advanced Polymeric Materials*, pages 319–356. CRC Press, 2003. 6
- [16] G. CHOUDALAKIS et A. D. GOTSIS : Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review. *European Polymer Journal*, 45(4):967–984, 2009. 6, 61
- [17] V. MITTAL : *Barrier Properties of Polymer Clay Nanocomposites*. CRC Press, 2010. 6
- [18] A. KAHRU et H.-C. DUBOURGUIER : From ecotoxicology to nanoecotoxicology. *Toxicology*, 269(2–3):105–119, 2010. 6
- [19] H. L. KARLSSON : The comet assay in nanotoxicology research. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 398(2):651–666, 2010. 6
- [20] S. ARORA, J. M. RAJWADE et K. M. PAKNIKAR : Nanotoxicology and in vitro studies: The need of the hour. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 258(2):151–165, 2012. 6
- [21] A. D. MAYNARD : Nanotechnology: assessing the risks. *Nano Today*, 1(2):22–33, 2006. 7
- [22] A. D. MAYNARD : Nanotechnology: The next big thing, or much ado about nothing? *Annals of Occupational Hygiene*, 51(1):1–12, 2007. 7
- [23] M. OLSON et P. GURIAN : Risk assessment strategies as nanomaterials transition into commercial applications. *Journal of Nanoparticle Research*, 14:1–7, 2012. 7
- [24] P.-R. LI, J.-C. WEI, Y.-F. CHIU et coll. : Evaluation on cytotoxicity and genotoxicity of the exfoliated silicate nanoclay. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2(6):1608–1613, 2010. 7
- [25] K. MCCONNOCHIE, C. BEVAN, R. G. NEWCOMBE et coll. : A study of spanish sepiolite workers. *Thorax*, 48(4):370–374, 1993. 7
- [26] B. BELLMANN, H. MUHLE et H. ERNST : Investigations on health-related properties of two sepiolite samples. *Environmental health perspectives*, 105 Suppl 5:1049–1052, 1997. 7
- [27] J.-P. PASCAULT, H. SAUTEREAU, J. VERDU et coll. : *Thermosetting Polymers*. Marcel Dekker Inc, 2002. 9, 13, 21
- [28] J.-C. JANNEL : Polyesters insaturés UP. *Techniques de l'ingénieur*, AM 3 445, 2004. 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15

- [29] P. ARLAUD : Polycondensation des polyesters insaturés. *Techniques de l'ingénieur*, J 5 860, 2009. [10](#), [15](#)
- [30] Curtis JR., E. OMER et N. J. MORRISTOWN : Dicyclopentadiene polyester resins, November 1980. [11](#)
- [31] D. J. SUH, Y. T. LIM et O. O. PARK : The property and formation mechanism of unsaturated polyester-layered silicate nanocomposite depending on the fabrication methods. *Polymer*, 41(24):8557–8563, 2000. [13](#), [58](#), [60](#)
- [32] G. SCHNEIDER : Résines vinylesters. *Techniques de l'ingénieur*, AM 3 450, 2003. [13](#), [16](#), [17](#), [18](#)
- [33] G. O. SHONAIKE et S. G. ADVANI : *Advanced Polymeric Materials*. CRC Press, 2003. [15](#), [17](#)
- [34] O. BECKER et G. P. SIMON : Epoxy layered silicate nanocomposites. *Advances in Polymer Science*, 179:29–82, 2005. [19](#), [52](#), [54](#), [57](#)
- [35] W. D. BASCOM, R. L. COTTINGTON, R. L. JONES et coll. : The fracture of epoxy- and elastomer-modified epoxy polymers in bulk and as adhesives. *Journal of Applied Polymer Science*, 19(9):2545–2562, 1975. [20](#), [28](#)
- [36] S. KUNZ-DOUGLASS, P. W. R. BEAUMONT et M.F. ASHBY : A model for the toughness of epoxy-rubber particulate composites. *Journal of Materials Science*, 15(5):1109–1123, 1980. [20](#)
- [37] A. J. KINLOCH, S. J. SHAW, D. A. TOD et coll. : Deformation and fracture behaviour of a rubber-toughened epoxy: 1. microstructure and fracture studies. *Polymer*, 24(10):1341–1354, 1983. [20](#)
- [38] A. J. KINLOCH, S. S. SHAW et D. L. HUNSTON : Deformation and fracture behaviour of a rubber-toughened epoxy: 2. failure criteria. *Polymer*, 24(10):1355–1363, 1983. [20](#), [29](#)
- [39] A. F. YEE et R. A. PEARSON : Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies – part 1 mechanical studies. *Journal Of Materials Science*, 21:2462–2474, 1986. [20](#), [26](#), [28](#)
- [40] R. A. PEARSON et A. F. YEE : Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies - part 2 microscopy studies. *Journal of Materials Science*, 21:2474–2488, 1986. [20](#)
- [41] R. A PEARSON et A. F. YEE : Influence of particle size and particle size distribution on toughening mechanisms in rubber-modified epoxies. *Journal of Materials Science*, 26:3828–3844, 1991. [20](#), [26](#), [27](#)
- [42] K. YAMANAKA, Y. TAKAGI et T. INOUE : Reaction-induced phase separation in rubber-modified epoxy resins. *Polymer*, 30(10):1839–1844, 1989. [20](#), [22](#), [23](#)
- [43] K. YAMANAKA et T. INOUE : Phase separation mechanism of rubber-modified epoxy. *Journal of Materials Science*, 25(1):241–245, 1990. [20](#), [22](#), [23](#)

- [44] D. S. KIM, K. CHO, J. K. KIM et coll. : Effects of particle size and rubber content on fracture toughness in rubber-modified epoxies. *Polymer engineering and science*, 36(6):755–768, 1996. [20](#), [27](#)
- [45] R. BAGHERI et R. A. PEARSON : Interfacial studies in CTBN-modified epoxies. *Journal of Applied Polymer Science*, 58(2):427–437, 1995. [20](#), [27](#)
- [46] R. BAGHERI et R. A. PEARSON : Role of particle cavitation in rubber-toughened epoxies: I. microvoid toughening. *Polymer*, 37(20):4529–4538, 1996. [20](#)
- [47] R. BAGHERI et R. A. PEARSON : Role of particle cavitation in rubber-toughened epoxies: II. inter-particle distance. *Polymer*, 41(1):269–276, 2000. [20](#), [26](#)
- [48] R. BAGHERI, B. T. MAROUF et R. A. PEARSON : Rubber-toughened epoxies: A critical review. *Polymer Reviews*, 49(3):201–225, 2009. [20](#), [26](#), [27](#), [28](#)
- [49] X. WANG, K. XIAO, L. YE et coll. : Modelling mechanical properties of core-shell rubber-modified epoxies. *Acta Materialia*, 48(2):579–586, 2000. [20](#)
- [50] C. W. WISE, W. D. COOK et A. A. GOODWIN : CTBN rubber phase precipitation in model epoxy resins. *Polymer*, 41(12):4625–4633, 2000. [20](#), [21](#)
- [51] I. SRIVASTAVA et N. KORATKAR : Fatigue and fracture toughness of epoxy nano-composites. *JOM*, 62(2):50–57, 2010. [20](#)
- [52] S. PHAM et P. J. BURCHILL : Toughening of vinyl ester resins with modified polybutadienes. *Polymer*, 36(17):3279–3285, 1995. [20](#), [30](#)
- [53] J. S. ULLETT et R. P. CHARTOFF : Toughening of unsaturated polyester and vinyl ester resins with liquid rubbers. *Polymer Engineering and Science*, 35(13):1086–1097, 1995. [20](#), [30](#)
- [54] E. DREERMAN, M. NARKIS, A. SIEGMANN et coll. : Mechanical behavior and structure of rubber modified vinyl ester resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 72(5):647–657, 1999. [20](#), [30](#)
- [55] P. J. BURCHILL, A. KOOTSOOKOS et M. LAU : Benefits of toughening a vinyl ester resin matrix on structural materials. *Journal of materials science*, 36(17):4239–4247, 2001. [20](#)
- [56] W. COOK, K. ROBERTS, P. BURCHILL et coll. : Chap. 7 – Cure and Rubber Toughening of Vinyl Ester Resins. In G. O. SHONAIKE et S. G. ADVANI, éditeurs : *Advanced Polymeric Materials*, pages 245–283. CRC Press, 2003. [20](#), [21](#), [27](#), [28](#)
- [57] G. A. CROSBIE et M. G. PHILLIPS : Toughening of polyester resins by rubber modification - part 1 mechanical properties. *Journal of Materials Science*, 20(1):182–192, 1985. [20](#), [30](#)
- [58] B.A. SJÖGREN et L.A. BERGLUND : Toughening mechanisms in rubber-modified glass fiber/unsaturated polyester composites. *Polymer Composites*, 20(5):705–712, 1999. [20](#)

- [59] Y.-J. HUANG, J.-H. WU, J.-G. LIANG et coll. : Toughening of unsaturated polyester resins with core-shell rubbers. *Journal of Applied Polymer Science*, 107(2):939–950, 2008. [20](#)
- [60] A. GARCÍA-LOERA : *Mélanges réactifs Thermodurcissable / Additifs extractibles : Phénomène de séparation de Phase et Morphologies. Application aux matériaux poreux*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2002. [20](#), [21](#), [22](#)
- [61] K. N. ROBERTS : *An investigation of core-shell rubber modified vinyl ester resins*. Thèse de doctorat, Monash University, 2002. [20](#)
- [62] R. J. J. WILLIAMS, B. A. ROZENBERG et J.-P. PASCAULT : Reaction-induced phase separation in modified thermosetting polymers. In *Polymer Analysis Polymer Physics*, volume 128 de *Advances in Polymer Science*, pages 95–156. Springer Berlin / Heidelberg, 1997. [20](#), [21](#), [23](#), [26](#), [28](#)
- [63] T. T. WANG et H. M. ZUPKO : Phase separation behavior of rubber-modified epoxies. *Journal of Applied Polymer Science*, 26(7):2391–2401, 1981. [21](#)
- [64] D. VERCHÈRE, H. SAUTEREAU, J.P. PASCAULT et coll. : Miscibility of epoxy monomers with carboxyl-terminated butadiene-acrylonitrile random copolymers. *Polymer*, 30(1):107–115, 1989. [21](#)
- [65] M. HERNANDEZ AVILA : *Étude de mélanges ternaires époxyde/PMMA/-Montmorillonite. Élaboration, contrôle de la morphologie et des propriétés*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2007. [22](#), [74](#)
- [66] A. C. GARG et Y.-W. MAI : Failure mechanisms in toughened epoxy resins—a review. *Composites Science and Technology*, 31(3):179–223, 1988. [25](#), [26](#), [28](#), [29](#)
- [67] L. BÉCU-LONGUET, A. BONNET, C. PICHOT et coll. : Epoxy networks toughened by core-shell particles : Influence of the particle structure and size on the rheological and mechanical properties. *Journal of applied polymer science*, 72(6):849–858, 1999. [27](#)
- [68] H.-J. SUE, E. I. GARCIA-MEITIN et D. M. PICKELMAN : Chap. 18 – Toughening concept in rubber modified high performance epoxies. In N. P. CHEREMISINOFF, éditeur : *Elastomer Technology Handbook*, volume 661–700, pages 281–298. Taylor & Francis, 1993. [27](#)
- [69] W. D. BASCOM, R. Y. TING, R. J. MOULTON et coll. : The fracture of an epoxy polymer containing elastomeric modifiers. *Journal of Materials Science*, 16(10):2657–2664, 1981. [28](#), [29](#)
- [70] H. H. MURRAY : Overview - clay mineral applications. *Applied Clay Science*, 5(5-6):379–395, 1991. [31](#)
- [71] H. H. MURRAY : Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science*, 17(5-6):207–221, 2000. [31](#)

- [72] W. C. KNIGHT : Bentonite. *Engineering and Mining Journal*, 66:491, 1898. [33](#)
- [73] F. UDDIN : Clays, nanoclays, and montmorillonite minerals. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 39(12):2804–2814, 2008. [33](#)
- [74] L. LE PLUART : *Nanocomposites Époxyde/amine/montmorillonite : rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2002. [33](#), [35](#)
- [75] A. MATHIEU-SICAUD et I. MERING, J. Perrin-Bonnet : Étude au microscope électronique de la montmorillonite et de l'hectorite saturées par différents cations. *Bull. Soc. Franc. Miner. Crist.*, (74):439–455, 1951. [35](#)
- [76] N. JOZJA : *Étude de matériaux argileux alabais : caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne : impact de l'intercalation avec le nitrate de plomb sur la perméabilité*. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2003. [35](#)
- [77] A. CADENE, S. DURAND-VIDAL, P. TURQ et coll. : Study of individual nanomontmorillonite particles size, morphology, and apparent charge. *Journal of Colloid and Interface Science*, 285(2):719–730, 2005. [35](#), [36](#)
- [78] M. ZANETTI, S. LOMAKIN et G. CAMINO : Polymer layered silicate nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 279(1):1–9, 2000. [37](#)
- [79] N. BROLL : Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X. *Techniques de l'ingénieur*, PE 1 080, 1996. [37](#), [52](#), [112](#)
- [80] G. LAGALY : Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. *Solid State Ionics*, 22(1):43–51, 1986. [37](#), [38](#)
- [81] R. A. VAIA, R. K. TEUKOLSKY et E. P. GIANNELIS : Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. *Chemistry of Materials*, 6(7):1017–1022, 1994. [37](#), [38](#)
- [82] H. FISCHER : Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. *Materials Science and Engineering: C*, 23(6-8):763–772, 2003. Current Trends in Nanoscience - From Materials to Application Proceedings of Symposium A, E-MRS Spring Meeting 2003,. [38](#), [39](#)
- [83] M. A. van Es : *Polymer-clay nanocomposites: the importance of particle dimensions*. Thèse de doctorat, Delft University, 2001. [38](#), [39](#), [40](#)
- [84] T. MORI et K. TANAKA : Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta Metallurgica*, 21(5):571–574, 1973. [40](#), [77](#), [80](#)
- [85] J. C. HALPIN et J. L. KARDOS : The halpin-tsai equations: A review. *Polymer Engineering & Science*, 16(5):344–352, 1976. [40](#), [77](#), [80](#)
- [86] J. E. ASHTON, J. C. HALPIN et P. H. PETIT : *Primer on composite materials: Analysis*. Technomic, 1969. [39](#), [81](#), [163](#), [194](#)

- [87] T. D. FORNES et D. R. PAUL : Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. *Polymer*, 44(17):4993–5013, 2003. [39](#), [74](#), [75](#), [81](#), [82](#), [159](#), [161](#), [163](#), [168](#), [169](#), [194](#)
- [88] H. LIU et L. C. BRINSON : Reinforcing efficiency of nanoparticles: A simple comparison for polymer nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 68(6):1502–1512, 2008. [40](#), [41](#), [42](#), [193](#)
- [89] A. ÁLVAREZ : Sepiolite: Properties and uses. In A. SINGER et E. GALÀN, éditeurs : *Palygorskite — Sepiolite: Occurrences, Genesis and Uses*, volume 37 de *Developments in Sedimentology*, pages 253–287. Elsevier, 1984. [42](#)
- [90] A. ÁLVAREZ, J. SANTARÉN et A. Esteban-Cubillo coll. : Chap. 12 – Current industrial applications of palygorskite and sepiolite. In E. GALÀN et A. SINGER, éditeurs : *Developments in Palygorskite-Sepiolite Research*, volume 3 de *Developments in Clay Science*, pages 281–298. Elsevier, 2011. [42](#), [44](#), [105](#)
- [91] E. RUIZ-HITZKY, P. ARANDA, A. ÁLVAREZ et coll. : Chap. 17 – Advanced materials and new applications of sepiolite and palygorskite. In E. GALÀN et A. SINGER, éditeurs : *Developments in Palygorskite-Sepiolite Research*, volume 3 de *Developments in Clay Science*, pages 393–452. Elsevier, 2011. [42](#)
- [92] E. RUIZ-HITZKY : Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite. *Journal of Materials Chemistry*, 11(1):86–91, 2001. [43](#), [48](#)
- [93] M. F. CAN, M. ÇINAR, B. BENLİ et coll. : Determining the fiber size of nano structured sepiolite using atomic force microscopy (AFM). *Applied Clay Science*, 47(3-4):217–222, 2010. [43](#), [44](#), [45](#), [46](#)
- [94] G. TARTAGLIONE, D. TABUANI et G. CAMINO : Thermal and morphological characterisation of organically modified sepiolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 107(1-2):161–168, 2008. Workshop on Innovative Applications of Layered Materials: From Catalysis to Nanotechnology. [43](#), [48](#)
- [95] B. BENLİ, H. DU et M. S. CELİK : The anisotropic characteristics of natural fibrous sepiolite as revealed by contact angle, surface free energy, afm and molecular dynamics simulation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 408(0):22–31, 2012. [43](#)
- [96] L. BOKOBZA, A. BURR, G. GARNAUD et coll. : Fibre reinforcement of elastomers: nanocomposites based on sepiolite and poly(hydroxyethyl acrylate). *Polymer International*, 53(8):1060–1065, 2004. [43](#), [44](#), [46](#), [47](#)
- [97] E. BILOTTI, R. ZHANG, H. DENG et coll. : Sepiolite needle-like clay for PA6 nanocomposites: An alternative to layered silicates? *Composites Science and Technology*, 69(15-16):2587–2595, 2009. [44](#), [105](#), [195](#), [197](#)
- [98] E. BILOTTI : *Polymer/Sepiolite Clay Nanocomposites*. Thèse de doctorat, University of London, 2009. [44](#), [105](#), [195](#), [197](#)
- [99] A. K. HELMY et S. G. de BUSSETTI : The surface properties of sepiolite. *Applied Surface Science*, 255(5, Part 2):2920–2924, 2008. [44](#)

- [100] D. GARCÍA-LÓPEZ, J. F. FERNÁNDEZ, J. Carlos MERINO et coll. : Effect of organic modification of sepiolite for PA 6 polymer/organoclay nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 70(10):1429–1436, 2010. [44](#)
- [101] A. NOHALES, R. MUÑOZ-ESPÍ, P. FÉLIX et coll. : Sepiolite-reinforced epoxy nanocomposites: Thermal, mechanical, and morphological behavior. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(1):539–547, 2011. [47](#), [71](#), [72](#), [73](#), [189](#), [191](#), [192](#)
- [102] A. NOHALES, L. SOLAR, I. PORCAR et coll. : Morphology, flexural, and thermal properties of sepiolite modified epoxy resins with different curing agents. *European Polymer Journal*, 42(11):3093–3101, 2006. [47](#)
- [103] J.-J. LUO et I. M. DANIEL : Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 63(11):1607–1616, 2003. [51](#), [82](#), [83](#), [84](#), [85](#), [88](#), [90](#), [92](#), [158](#), [167](#), [169](#), [198](#)
- [104] A. B. MORGAN et J. W. GILMAN : Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and x-ray diffraction: A comparative study. *Journal of Applied Polymer Science*, 87(8):1329–1338, 2003. [52](#), [53](#)
- [105] D. R. PAUL et L. M. ROBESON : Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, 49(15):3187–3204, 2008. [53](#)
- [106] C. J. G. PLUMMER : Caractérisation des polymères par microscopie électronique. *Techniques de l'ingénieur*, M 4 134, 2001. [54](#), [113](#)
- [107] Z. P. LUO et J. H. KOO : Quantification of the layer dispersion degree in polymer layered silicate nanocomposites by transmission electron microscopy. *Polymer*, 49(7):1841–1852, 2008. [54](#)
- [108] O. MONTICELLI, Z. MUSINA, S. RUSSO et coll. : On the use of TEM in the characterization of nanocomposites. *Materials Letters*, 61(16):3446–3450, 2007. [54](#)
- [109] T. LAN, P. D. KAVIRATNA et T. J. PINNAVAIA : Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy-clay nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 7(11):2144–2150, 1995. [56](#), [58](#), [66](#)
- [110] T. LAN et T. J. PINNAVAIA : Clay-reinforced epoxy nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 6(12):2216–2219, 1994. [56](#), [57](#), [66](#), [68](#)
- [111] L. LE PLUART, J. DUCHET, H. SAUTEREAU et coll. : Surface modifications of montmorillonite for tailored interfaces in nanocomposites. *The Journal of Adhesion*, 78(7):645–662, 2002. [56](#)
- [112] Y. SOMEYA et M. SHIBATA : Morphology, thermal, and mechanical properties of vinyl ester resin nanocomposites with various organo-modified montmorillonites. *Polymer Engineering and Science*, 44(11):2041–2046, 2004. [56](#)
- [113] S. A. GÂREA, H. IOVU et A. BULEARCA : New organophilic agents of montmorillonite used as reinforcing agent in epoxy nanocomposites. *Polymer Testing*, 27(1):100–113, 2008. [56](#)

- [114] T. AGAG, A. AKELAH, M. ABDELWAHAB et coll. : Vinylester resin-clay hybrids using various intercalating agents. *Journal of Applied Polymer Science*, 115(4):2060–2068, 2010. [56](#)
- [115] I. MIRONI-HARPAZ, M. NARKIS et A. SIEGMANN : Nanocomposite systems based on unsaturated polyester and organo-clay. *Polymer Engineering and Science*, 45(2):174–186, 2005. [57](#), [58](#), [61](#), [143](#), [186](#)
- [116] C.-K. LAM, K.-T. LAU, H.-Y. CHEUNG et coll. : Effect of ultrasound sonication in nanoclay clusters of nanoclay/epoxy composites. *Materials Letters*, 59(11):1369–1372, 2005. [57](#)
- [117] S. T. LIM : Dispersion quality and rheological property of polymer/clay nanocomposites: Ultrasonification effect. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 9(1):51–57, 2003. [57](#)
- [118] N. GUPTA, T. LIN et M. SHAPIRO : Clay-epoxy nanocomposites: Processing and properties. *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 59(3):61–65, 2007. [57](#), [143](#)
- [119] F. BENSADOUN, N. KCHIT, C. BILLOTTE et coll. : A comparative study of dispersion techniques for nanocomposite made with nanoclays and an unsaturated polyester resin. *Journal of Nanomaterials*, 2011(6):1569–1581, 2011. [57](#)
- [120] M. S. WANG et T. J. PINNAVAIA : Clay-polymer nanocomposites formed from acidic derivatives of montmorillonite and an epoxy resin. *Chemistry of Materials*, 6(4):468–474, 1994. [58](#)
- [121] T. LAN, P. D. KAVIRATNA et T. J. PINNAVAIA : Epoxy self-polymerization in smectite clays. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 57(6-8):1005–010, 1996. [58](#)
- [122] X. KORNMANN, H. LINDBERG et L. A. BERGLUND : Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: Influence of the nature of the clay on structure. *Polymer*, 42(4):1303–1310, 2001. [58](#)
- [123] I.-J. CHIN, T. THURN-ALBRECHT, H.-C. KIM et coll. : On exfoliation of montmorillonite in epoxy. *Polymer*, 42(13):5947–5952, 2001. [58](#)
- [124] J. LÜ, Y. KE, Z. QI et coll. : Study on intercalation and exfoliation behavior of organoclays in epoxy resin. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 39(1):115–120, 2001. [58](#)
- [125] D. RAY, S. SENGUPTA, S. P. SENGUPTA et coll. : Preparation and properties of vinylester resin/clay nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 291(12):1513–1520, 2006. [58](#), [69](#), [70](#), [71](#)
- [126] A. ERTEKIN : *Analysis of wetting, flow and end-use properties of resin transfer molded nanoreinforced epoxy-Glass fiber hybrid composites*. Thèse de doctorat, University of Akron, 2008. [58](#)
- [127] F. HUSSAIN, M. HOJJATI, M. OKAMOTO et coll. : Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview. *Journal of Composite Materials*, 40(17):1511–1575, 2006. [61](#)

- [128] H. M. C. de AZEREDO : Nanocomposites for food packaging applications. *Food Research International*, 42(9):1240–1253, 2009. 61
- [129] D. DUPUIS, O. MATHIEU, S. BOUCARD et coll. : Nanocomposites à nanocharges lamellaires. *Techniques de l'ingénieur*, N2 610, 2007. 61
- [130] X. KORNMANN, L. A. BERGLUND, J. STERTE et coll. : Nanocomposites based on montmorillonite and unsaturated polyester. *Polymer engineering and science*, 38(8):1351–1357, 1998. 62, 63, 70, 157
- [131] D. FRANÇOIS : Essais de mesure de la ténacité – Mécanique de la rupture. *Techniques de l'ingénieur*, M 4 166, 2007. 63, 68
- [132] A.B. INCEOGLU et U. YILMAZER : Synthesis and mechanical properties of unsaturated polyester based nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*, 43(3):661–669, 2003. 63, 64, 157
- [133] R. K. BHARADWAJ, A. R. MEHRABI, C. HAMILTON et coll. : Structure-property relationships in cross-linked polyester-clay nanocomposites. *Polymer*, 43(13):3699–3705, 2002. 64, 70
- [134] Y. ZHANG, Q. CAI, Z. JIANG et K. GONG : Preparation and properties of unsaturated polyester-montmorillonite intercalated hybrid. *Journal of Applied Polymer Science*, 92(3):2038–2044, 2004. 65, 66, 70
- [135] B.-W. JO, S.-K. S PARK et D.-K. KIM : Mechanical properties of nano-MMT reinforced polymer composite and polymer concrete. *Construction and Building Materials*, 22(1):14–20, 2008. 66, 67
- [136] C. ZILG, R. MÜLHAUPT et J. FINTER : Morphology and toughness/stiffness balance of nanocomposites based upon anhydride-cured epoxy resins and layered silicates. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 200(3):661–670, 1999. 67
- [137] W. LIU, S. V. HOA et M. PUGH : Organoclay-modified high performance epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 65(2):307–316, 2005. 67, 68, 70
- [138] A. S. ZERDA et A. J. LESSER : Intercalated clay nanocomposites: Morphology, mechanics, and fracture behavior. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 39(11):1137–1146, 2001. 69, 70
- [139] A. K. SUBRAMANIYAN et C. T. SUN : Toughening polymeric composites using nanoclay: Crack tip scale effects on fracture toughness. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(1):34–43, 2007. 69, 70
- [140] P. LU, J. XU et K. LIU : Preparation and properties of unsaturated polyester nanocomposites based on silylated sepiolite nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(5):3043–3050, 2011. 71, 74
- [141] D. RATNA, N. R. MANOJ, R. VARLEY et coll. : Clay-reinforced epoxy nanocomposites. *Polymer International*, 52(1):1403–1407, 2003. 72

- [142] D. SHIA, C. Y. HUI, S. D. BURNSIDE et coll. : An interface model for the prediction of young's modulus of layered silicate-elastomer nanocomposites. *Polymer Composites*, 19(5):608–617, 1998. [75](#), [169](#)
- [143] J. D. ESHELBY : The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 241(1226):376–396, 1957. [77](#), [79](#), [80](#)
- [144] T. MURA : Micromechanics of defects in solids. second, revised edition. *In Micromechanics of Defects in Solids. Second, revised edition*. Martinus Nijhoff Publishers, 1987. [79](#)
- [145] G. J. WENG : Some elastic properties of reinforced solids, with special reference to isotropic ones containing spherical inclusions. *International Journal of Engineering Science*, 22(7):845–856, 1984. [80](#)
- [146] Y. BENVENISTE : A new approach to the application of Mori-Tanaka's theory in composite materials. *Mechanics of Materials*, 6(2):147–157, 1987. [80](#), [82](#)
- [147] S. NEMAT-NASSER, M. LORI et S. K. DATTA : Micromechanics: Overall properties of heterogeneous materials. *Journal of Applied Mechanics*, 63(2):561, 1996. [80](#)
- [148] J. G. BERRYMAN et P. A. BERGE : Critique of two explicit schemes for estimating elastic properties of multiphase composites. *Mechanics of Materials*, 22(2):149–164, 1996. [80](#)
- [149] R. HILL : Elastic properties of reinforced solids: Some theoretical principles. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 11(5):357–372, 1963. [80](#)
- [150] R. HILL : A self-consistent mechanics of composite materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 13(4):213–222, 1965. [80](#)
- [151] A. V. HERSHEY : the elasticity of an isotropic aggregate of anisotropic cubic crystals. *Journal of Applied Mechanics*, 21(3):236–240, 1954. [80](#)
- [152] K. KALAITZIDOU, H. FUKUSHIMA, H. MIYAGAWA et coll. : Flexural and tensile moduli of polypropylene nanocomposites and comparison of experimental data to halpin-tsai and tandon-weng models. *Polymer Engineering & Science*, 47(11):1796–1803, 2007. [82](#)
- [153] G. P. TANDON et G. J. WENG : Average stress in the matrix and effective moduli of randomly oriented composites. *Composites Science and Technology*, 27(2):111–132, 1986. [82](#)
- [154] D. A. BRUNE et J. BICERANO : Micromechanics of nanocomposites: comparison of tensile and compressive elastic moduli, and prediction of effects of incomplete exfoliation and imperfect alignment on modulus. *Polymer*, 43(2):369–387, 2002. [82](#)
- [155] L. SZÁZDI, A. POZSGAY et B. PUKÁNSZKY : Factors and processes influencing the reinforcing effect of layered silicates in polymer nanocomposites. *European Polymer Journal*, 43(2):345–359, 2007. [82](#)

- [156] A. YASMIN, J. J. LUO, J. L. ABOT et coll. : Mechanical and thermal behavior of clay/epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 66(14):2415–2422, 2006. [85](#), [92](#), [93](#)
- [157] F. CHAVARRIA et D. R. PAUL : Comparison of nanocomposites based on nylon 6 and nylon 66. *Polymer*, 45(25):8501–8515, 2004. [86](#), [91](#), [93](#)
- [158] K. C. YUNG, J. WANG et T. M. YUE : Modeling Young's modulus of polymer-layered silicate nanocomposites using a modified Halpin—Tsai micromechanical model. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 25(8):847–861, 2006. [86](#), [87](#), [90](#), [167](#)
- [159] A. ZARE-SHAHABADI, A. SHOKUH FAR, S. EBRAHIMI-NEJAD et coll. : Modeling the stiffness of polymer/layered silicate nanocomposites: More accurate predictions with consideration of exfoliation ratio as a function of filler content. *Polymer Testing*, 30(4):408–414, 2011. [86](#), [89](#), [91](#), [92](#), [93](#), [94](#), [158](#), [159](#)
- [160] A. J. BUR, Y.-H. LEE, S. C. ROTH et coll. : Measuring the extent of exfoliation in polymer/clay nanocomposites using real-time process monitoring methods. *Polymer*, 46(24):10908–10918, 2005. [87](#), [88](#)
- [161] Y. YOO et D. R. PAUL : Effect of organoclay structure on morphology and properties of nanocomposites based on an amorphous polyamide. *Polymer*, 49(17):3795–3804, 2008. [87](#), [88](#), [91](#), [93](#)
- [162] H. A. STRETZ, D. R. PAUL, R. LI et coll. : Intercalation and exfoliation relationships in melt-processed poly(styrene-co-acrylonitrile)/montmorillonite nanocomposites. *Polymer*, 46(8):2621–2637, 2005. [92](#), [93](#)
- [163] F. BERBAIN et A. CHEVALIER : Mise en œuvre des composites – Méthodes et matériels. *Techniques de l'ingénieur*, A 3 720, 1997. [110](#), [111](#)
- [164] A. BERTHEREAU et E. DALLIES : Fibres de verre de renforcement. *Techniques de l'ingénieur*, 2008. [110](#), [111](#)
- [165] D. HEARN : Moulage des composites par projection simultanée. *Techniques de l'ingénieur*, 2012. [111](#), [112](#)
- [166] H. PAQUETON et J. RUSTE : Microscopie électronique à balayage - principe et équipement. *Techniques de l'ingénieur*, P 865, 2006. [113](#)
- [167] K. P. MENARD : Dynamic mechanical analysis - a practical introduction. *In Dynamic Mechanical Analysis - A Practical Introduction*. CRC Press, 1999. [114](#)
- [168] J.-S. DUPUY, P. IENNY, S. CORN et coll. : Comparaison de méthodes dynamiques d'analyse du comportement mécanique de matériaux. *HAL*, 2007. [115](#)
- [169] L. GARIBALDI et M. SIDAHMED : Matériaux viscoélastiques – Atténuation du bruit et des vibrations. *Techniques de l'ingénieur*, N 720, 2007. [115](#)
- [170] J. PIRANDA : Analyse modale expérimentale. *Techniques de l'ingénieur*, R 6 180, 2001. [115](#), [119](#)

- [171] J. HE et Z.-F. FU : *Modal analysis*. Butterworth Heinemann, 2001. 115
- [172] J. HORNBUCKLE, T. MERCURIO, G. HOWARD et coll. : Forced vibration tests and analyses of nuclear power plants. *Nuclear Engineering and Design*, 25(1):51–93, 1973. 115
- [173] J. M. KO, S. D. XUE et Y. L. XU : Modal analysis of suspension bridge deck units in erection stage. *Engineering Structures*, 20(12):1102–1112, 1998. 115
- [174] M. TANABE, H. WAKUI, N. MATSUMOTO et coll. : Computational model of a shinkansen train running on the railway structure and the industrial applications. *Journal of Materials Processing Technology*, 140(1–3):705–710, 2003. 115
- [175] R. F. GIBSON et R. PLUNKETT : Dynamic mechanical behavior of fiber-reinforced composites: Measurement and analysis. *Journal of Composite Materials*, 10(4):325–341, 1976. 115
- [176] J.-S. DUPUY : *Identification des propriétés mécaniques de matériaux composites par analyse vibratoire*. Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, 2002. 115
- [177] R. CHANDRA, S. P. SINGH et K. GUPTA : Damping studies in fiber-reinforced composites - a review. *Composite Structures*, 46(1):41–51, 1999. 115
- [178] S. A. SUAREZ, R. F. GIBSON, C. T. SUN et coll. : The influence of fiber length and fiber orientation on damping and stiffness of polymer composite materials. *Experimental Mechanics*, 26(2):175–184, 2006. 115
- [179] Z. ZHANG et G. HARTWIG : Relation of damping and fatigue damage of unidirectional fibre composites. *International Journal of Fatigue*, 24(7):713–718, 2002. 115
- [180] L. H. YAM, L. CHENG, Z. WEI et coll. : Damage detection of composite structures using dynamic analysis. *Key Engineering Materials*, 295-296:33–38, 2005. 115
- [181] R. F. GIBSON : Modal vibration response measurements for characterization of composite materials and structures. *Composites Science and Technology*, 60(15):2769–2780, 2000. 115
- [182] A. SHAHDIN, J. MORLIER et Y. GOURINAT : Significance of low energy impact damage on modal parameters of composite beams by design of experiments. *Journal of Physics: Conference Series*, 181(1), 2009. 115, 116
- [183] S. CORN, J.-S. DUPUY, P. IENNY et coll. : Vibration analysis techniques for assessing composite materials damage. In *19th Technical Meeting Dynamic Mechanical Behaviour of Polymers and Composites (DYMAT)*, 2010. 116
- [184] A. F. ÁVILA, L. V. DONADON et H. V. DUARTE : Modal analysis on nanoclay epoxy-based fiber-glass laminates. *Composite Structures*, 83(3):324–333, 2008. 116
- [185] J. CHANDRADASS, M.R. KUMAR et R. VELMURUGAN : Effect of nanoclay addition on vibration properties of glass fibre reinforced vinyl ester composites. *Materials Letters*, 61(22):4385–4388, 2007. 116

- [186] R.K. PATEL, B. BHATTACHARYA et S. BASU : Effect of interphase properties on the damping response of polymer nano-composites. *Mechanics Research Communications*, 35(1-2):115–125, 2008. [116](#)
- [187] P. KRAWCZAK : Essais mécaniques des plastiques – Caractéristiques instantanées. *Techniques de l'ingénieur*, AM 3 510, 1999. [127](#), [131](#)
- [188] Z. Z. WANG, H. WANG et M. E. CATES : Effective elastic properties of solid clays. *Geophysics*, 66(2):428–440, 2001. [144](#), [170](#), [173](#)
- [189] R. S. Fertig III et M. R. GARNICH : Influence of constituent properties and microstructural parameters on the tensile modulus of a polymer/clay nanocomposite. *Composites Science and Technology*, 64(16):2577–2588, 2004. [144](#), [170](#), [173](#)
- [190] B. CHEN et J.R.G. EVANS : Elastic moduli of clay platelets. *Scripta Materialia*, 54(9):1581–1585, 2006. [144](#), [168](#), [170](#), [173](#)
- [191] M. A. van Es, F. XIQIAO, J. van TURNHOUT et E. van der GIESSEN : Chap. 21 comparing polymer–clay nanocomposites with conventional composites using composite modeling. In S.A. MALAIKA, A. GOLOVOY et C. A. WILKIE, éditeurs : *Specialty Polymer Additives*. John Wiley & Sons, 2001. [160](#), [161](#), [194](#)
- [192] D. HULL et T. W. CLYNE : *An Introduction to Composite Materials*. Cambridge Solid State Science Series. Cambridge University Press, 1996. [161](#), [194](#), [238](#)
- [193] J.-I. WEON et H.-J. SUE : Effects of clay orientation and aspect ratio on mechanical behavior of nylon-6 nanocomposite. *Polymer*, 46(17):6325–6334, 2005. [161](#)
- [194] D. F. ADAMS et D. R. DONER : Transverse normal loading of a unidirectional composite. *Journal of Composite Materials*, 1(2):152–164, 1967. [163](#), [194](#)
- [195] O. L. MANEVITCH et G. C. RUTLEDGE : Elastic properties of a single lamella of montmorillonite by molecular dynamics simulation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(4):1428–1435, 2004. [168](#)
- [196] Y.-P. WU, Q.-X. JIA, D.-S. YU et coll. : Modeling young's modulus of rubber-clay nanocomposites using composite theories. *Polymer Testing*, 23(8):903–909, 2004. [169](#)
- [197] L. ZHU et K. A. NARH : Numerical simulation of the tensile modulus of nanoclay-filled polymer composites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 42(12):2391–2406, 2004. [169](#)
- [198] N. SHENG, M. C. BOYCE, D. M. PARKS et coll. : Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle. *Polymer*, 45(2):487–506, 2004. [169](#)
- [199] A. N. WILKINSON, Z. MAN, J. L. STANFORD et coll. : Tensile properties of melt intercalated polyamide 6 – montmorillonite nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 67(15–16):3360–3368, 2007. [169](#)
- [200] J. C. HALPIN et N. J. PAGANO : The Laminate Approximation for Randomly Oriented Fibrous Composites. *Journal of Composite Materials*, 3:720–724, 1969. [238](#)

- [201] P. K. MALLICK : 2.09 – particulate and short fiber reinforced polymer composites.
In A. KELLY et C. ZWEBEN, éditeurs : *Comprehensive Composite Materials*, pages
291–331. Pergamon, 2000. [238](#)

Effet de l'incorporation de systèmes hybrides sur les propriétés mécaniques de matériaux composites à matrice époxyvinylester et polyester insaturé

Résumé : Ce travail de thèse porte sur l'élaboration d'un matériau composite à matrice thermodurcissable incorporant des renforts nanométriques et/ou une phase élastomère, permettant d'améliorer sa rigidité, son amortissement et sa résilience. Pour cela, nous avons réalisé des formulations basées sur des matrices époxyvinylester, renforcées ou non par une phase élastomère et chargées de montmorillonite ou de sépiolite. Nous avons étudié leurs propriétés visco-élastiques par analyse modale expérimentale et leurs propriétés à l'impact par des essais d'impact par chute de masse. Nous avons déterminé la microstructure des composites fabriqués en nous appuyant sur la diffraction des rayons X et des observations en microscopie électronique. Des modèles d'homogénéisation, fondés sur le modèle de HALPIN-TSAI et adaptés aux matériaux composites étudiés, ont été développés afin de disposer d'un outil permettant de relier explicitement la rigidité des composites à leur morphologie. Une analyse paramétrique approfondie a permis de déterminer les caractères morphologiques les plus influents et d'évaluer la performance des procédés de mise en œuvre au regard des renforcements mécaniques obtenus. Expérimentalement, l'incorporation de montmorillonite ou de sépiolite a conduit à une augmentation significative du module élastique et la présence d'une phase élastomère dans la résine a permis de doubler l'amortissement et d'augmenter la résilience. Finalement, les formulations les plus performantes ont été retenues pour la fabrication de composites renforcés de fibres de verre. L'amélioration des propriétés mécaniques se retrouve, dans une moindre mesure, dans les prototypes réalisés. La pertinence de l'utilisation de ces matériaux à l'échelle industrielle a été évaluée.

Mots clés : Module élastique, Amortissement, Résilience, Modèles d'homogénéisation, Analyse modale expérimentale, Montmorillonite, Sépiolite, Thermodurcissable, Hybrides

Effect of the incorporation of hybrid systems on the mechanical properties of composite materials based on epoxy vinyl ester and unsaturated polyester matrices

Abstract: This thesis focuses on the development of a thermosetting matrix composite incorporating nanoscale reinforcements and/or an elastomeric phase to improve its stiffness, damping and resilience. To do so, we made formulations based on epoxy vinyl ester matrices, filled or not by an elastomeric phase, and reinforced with montmorillonite or sepiolite. Their viscoelastic properties were studied using experimental modal analysis and their impact properties were investigated using drop weight impact testing. The microstructure of these composites was examined using X-ray diffraction and electron microscopy observations. Homogenization models based on HALPIN-TSAI model and adapted to the studied composites were developed to provide a tool able to explicitly link the stiffness of the material to its morphology. A detailed parametric analysis allowed to determine the most influential morphological characteristics and to assess the efficiency of the process regarding the mechanical stiffening obtained. Experimentally, the incorporation of montmorillonite or sepiolite led to a significant increase in the elastic modulus and, with the presence of an elastomeric phase in the resin, the damping was doubled and the resilience was increased. Finally, the most efficient formulations were used to manufacture glass fibers reinforced composites. The improvement in mechanical properties was found, to a lesser extent, for the manufactured prototypes. The relevance of the use of these materials on an industrial scale was evaluated.

Keywords: Elastic modulus, Damping, Resilience, Homogenization models, Experimental modal analysis, Montmorillonite, Sepiolite, Thermosetting, Hybrids